This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

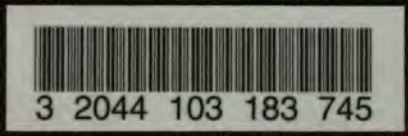
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


3 2044 103 183 745

Bd Nov. 1928

HARVARD LAW LIBRARY

Received MAY 4 1928

Franc

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉDECINE LÉGALE

DE JURISPRUDENCE MÉDICALE

ET DE

TOXICOLOGIE

PAR MM.

A. B. PAULIER
Ancien interne
des
hôpitaux de Paris.

ET

F. HÉTET
Professeur de chimie légale et de toxicologie à l'Ecole de médecine navale de Brest, pharmacien en chef de la marine.

AVEC 136 FIGURES DANS LE TEXTE

Et 24 planches en couleur hors texte

DEUXIÈME PARTIE

TOXICOLOGIE ET CHIMIE LÉGALE

PARIS
OCTAVE DOIN, ÉDITEUR
8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1881

Tous droits réservés

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE MÉDECINE LÉGALE

ET DE

TOXICOLOGIE

OUVRAGES DE M. PAULIER

Manuel de thérapeutique et de matière médicale. 1 fort volume in-18 de 1012 pages, avec tableaux des eaux minérales, *suivi d'un résumé de thérapeutique infantile.* 10 fr.

Manuel d'hygiène publique et privée, et ses applications thérapeutiques. 1 vol. in-18 de 800 pages. 8 fr.

Contribution à l'étude de la typhlite et de la périty-phlite. In-8 de 119 pages. 3 fr.

OUVRAGES DE M. HÉTET

Manuel de chimie organique élémentaire, et ses applications à la médecine, à l'hygiène et à la toxicologie. 1 vol. in-18 de 880 pages, avec 50 figures dans le texte. 9 fr.

Cours de chimie générale élémentaire. 2 vol. in-18, cart., de 1200 pages, avec 174 figures dans le texte. 12 fr.

COULOMMIERS. — Typ. PAUL BRODARD.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉDECINE LÉGALE

DE JURISPRUDENCE MÉDICALE

ET DE

TOXICOLOGIE

PAR MM.

A. B. PAULIER
Ancien interne
des
hôpitaux de Paris.

ET

F. HÉTET
Professeur de chimie légale et de toxicologie à l'Ecole de médecine navale de Brest, pharmacien en chef de la marine.

AVEC 136 FIGURES DANS LE TEXTE

Et 24 planches en couleur hors texte

DEUXIÈME PARTIE

TOXICOLOGIE ET CHIMIE LÉGALE

PARIS
OCTAVE DOIN, ÉDITEUR
8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1881

Tous droits réservés

C+tr
p3275m

MAY - 4 1928

5-4-28

00 at

PRÉFACE

On possède déjà un certain nombre d'ouvrages de chimie toxicologique ; mais ils sont pour la plupart trop abrégés ; le plus complet est, sans contredit, le *Manuel de toxicologie* de Dragendorff, traduit et augmenté par Ritter.

Cet ouvrage, qui se ressent de son origine au point de vue de la clarté et de la méthode, n'est déjà plus suffisant, malgré son étendue, surtout dans la partie qui traite de la chimie légale.

Comme tous les ouvrages publiés précédemment, il adopte une classification qui place au commencement la recherche des poisons métalliques et par suite la destruction des matières organiques. L'élève peut prendre ainsi des idées fausses sur l'importance des différents toxiques et sur les méthodes de recherches.

Les poisons volatils, comme le phosphore, étant

de ceux qu'on rencontre le plus fréquemment aujourd'hui, c'est par leur recherche que l'on doit commencer. Il en est de même des alcaloïdes et autres toxiques organiques, qui sont détruits par le feu et par les agents chimiques puissants. Ces recherches doivent précéder celles des poisons minéraux, et en particulier des arsenicaux, qui nécessitent la destruction des substances organiques.

La toxicologie, science encore jeune, a fait depuis quelques années de très grands progrès, et elle s'enrichit chaque jour; il est donc nécessaire de rajeunir de temps en temps son enseignement.

La méthode adoptée dans cet ouvrage repose sur la recherche générale d'un empoisonnement dans le cas où l'expert n'a aucun indice sur la nature du poison.

Cette marche, reconnue la meilleure, doit devenir classique; c'est elle que j'ai toujours suivie dans mes cours et lorsque j'ai été appelé à opérer en justice; elle sert de cadre à ce traité.

J'ai fait suivre la toxicologie proprement dite de deux chapitres importants, concernant les RECHERCHES SPÉCIALES de chimie légale, qui sont facilitées et même parfois résolues par l'emploi du *microscope*, du *spectroscope* et autres instruments de laboratoire. J'ai traité aussi, sommairement, quelques questions d'*expertises en matières correctionnelles*,

telles que les falsifications des écritures, des monnaies et des denrées alimentaires.

Les limites de cet ouvrage ne permettaient pas d'aller au delà, en ce qui concerne les falsifications, qui sont l'objet de traités spéciaux très étendus.

Notre but a été de faire un traité de chimie toxicologique, au courant de la science actuelle et nouveau par le cadre et la méthode adoptés.

Nous espérons que notre ouvrage, tout en étant un livre d'étude pour les élèves, sera pour les hommes instruits et pour les spécialistes un aide-mémoire et un vade-mecum de chimie légale et toxicologique.

F. HÉTET.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE TOXICOLOGIE

ET DE

CHIMIE LÉGALE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

On donne le nom de chimie légale à l'ensemble des connaissances chimiques et aux procédés d'analyse qui permettent de résoudre les questions très variées qui sont posées aux chimistes par la justice.

Les plus importants des problèmes à résoudre ont ordinairement trait aux empoisonnements, et alors la chimie légale mérite plus justement le nom de *chimie toxicologique.*

La recherche des poisons, tout en étant la partie la plus importante de la chimie légale, n'est pas le seul chapitre que l'expert ait à envisager; une foule de questions relatives à des affaires de justice, de commerce, d'hygiène, etc., sont en effet fréquemment posées aux chimistes et aux pharmaciens.

Nous traiterons toutes ces questions aussi complètement que le pourront permettre les limites de ce *Traité élémentoire;* mais nous commencerons par la recherche des poisons dans les cas de médecine légale.

La *médecine légale* formant la première partie de cet ouvrage, je n'ai pas à m'occuper de définir ou de classer les poisons.

Les pharmaciens et les chimistes toxicologistes n'ont nul besoin de la médecine légale, ni de la toxicologie médicale, en ce qui concerne la recherche des poisons; mais ils trouvent toujours beaucoup d'intérêt dans cette étude, qu'ils ne sauraient négliger, pas plus que le médecin n'abandonne la chimie.

Dans la majorité des cas, lorsqu'il y a soupçon d'empoisonnement, on appelle médecins et chimistes ensemble comme experts; ils se prêtent un mutuel concours, et fournissent simultanément à la justice des indications utiles à la preuve du crime.

Souvent, le médecin précède le chimiste; c'est lui qui fait recueillir les matières suspectes, qui, faisant l'autopsie du cadavre, a la mission d'extraire les organes pour l'analyse ultérieure.

La manière d'opérer alors a une grande importance ; il faut que les vases dans lesquels on place les viscères et autres matières soient bien appropriés et de nature à ne rien introduire d'étranger à l'affaire ; qu'ils soient fermés, cachetés et convenablement étiquetés. Le médecin doit se garder de rien ajouter aux matières suspectes destinées à l'analyse, comme alcool, éther, etc., dans un but de conservation ; il faut laisser ce soin à l'expert-chimiste, qui aura à sa disposition des produits purs et qui saura faire le choix le plus convenable.

Les cas de médecine légale, on le sait, sont soumis à des hommes qui en ont fait une étude spéciale : ce sont les médecins-légistes ; de même, il convient de ne confier les recherches toxicologiques qu'à des chimistes ou des pharmaciens très exercés et très instruits, car l'analyse toxicologique exige, outre un savoir théorique étendu, l'habitude des manipulations les plus délicates. Il est convenable d'en charger des personnes qui ont fait une sorte de spécialité des *expertises chimico-légales.*

L'analyse chimique doit toujours être précédée d'une inspection attentive des matières suspectées ; chacune d'elles doit être examinée séparément. Toute substance hétérogène doit appeler l'attention ; il faut tenir compte de l'action sur les papiers réactifs, de l'odeur et de l'aspect des matières

(les masses qui contiennent du phosphore brillent dans l'obscurité). Par la lévigation dans un vase à précipité, on peut recueillir des matières lourdes et peu solubles, comme la poudre aux mouches (arséniure) ou l'arsenic blanc; on peut également en trouver sur les muqueuses. On doit faire aussi un examen préalable des matières saisies au domicile soit de l'accusé, soit de la victime, tels que corps solides ou solutions pouvant être toxiques, des taches sur les meubles, sur les linges, sur le plancher, etc. Il y a une infinité de détails qui varient avec chaque affaire; l'expert doit être préparé à tout; sa sagacité ne doit rien laisser échapper; et il doit, nous l'avons dit, faire une analyse séparée de chaque matière.

Dans beaucoup de cas, on a des indices sur la nature des poisons que l'on doit rechercher; mais souvent aussi on ne sait rien. Quand le juge ne demande que la recherche d'un poison déterminé, l'examen se trouve simplifié, car il n'y a qu'à répondre à la question posée, sans chercher au delà; l'expert-chimiste ne doit pas se faire accusateur.

L'expertise doit être faite exclusivement par le chimiste, qui surveille lui-même toutes les opérations; aucune personne étrangère ne doit pénétrer dans le laboratoire où se fait l'expertise; la présence du médecin légiste n'est utile que dans le cas où, pour caractériser le poison, on doit avoir recours à des expériences physiologiques. Cependant, dans beaucoup de circonstances, les résultats fournis par l'autopsie du cadavre peuvent être pour le chimiste des indications utiles; il en est de même de certaines pièces de la procédure qui doivent guider les recherches de l'expert.

L'analyse porte non seulement sur les matières vomies ou les excréments, mais sur le sang, les urines et le cerveau quand il y a lieu. Les organes importants à examiner sont : l'estomac et son contenu; les intestins et leur contenu; le foie et la bile, le pancréas et la rate; rarement, on a intérêt à examiner les poumons et les reins.

Si le cadavre provient d'une exhumation faite plus ou moins longtemps après la mort, il sera toujours facile de retrouver les poisons métalliques; quant aux autres, quelques-uns échappent après une longue fermentation, d'autres,

comme certains alcaloïdes fixes, résistent à la putréfaction. Dans ces cas, il convient de recueillir une partie de la terre qui entourait le cadavre.

L'expert devra aussi être renseigné sur le traitement médical auquel la personne empoisonnée a été soumise avant sa mort. Il est urgent qu'il sache si des médicaments pouvant être toxiques à certaines doses n'ont pas été administrés, tels par exemple que des alcaloïdes de l'opium, des mercuriaux, des arsenicaux, etc., ou si l'on n'a pas essayé de neutraliser l'action d'un toxique par un contre-poison ; à quel moment et à quelle dose.

Les *contre-poisons* ou *antidotes* sont des réactifs chimiques dont l'action est connue ; ainsi un sulfate soluble aura été employé pour précipiter à l'état insoluble le plomb qui aurait été pris à l'état de sel soluble ; il en serait de même pour un sel de baryum. La magnésie, l'oxyde et le sulfure de fer sont administrés contre les arsenicaux, le tannin et le café contre les alcaloïdes, les chlorures solubles contre les sels d'argent.

L'albumine et les féculents sont des antidotes des mercuriaux ; les eaux alcalines et savonneuses s'emploient contre les acides ; ceux-ci, très dilués, contre les alcalis concentrés ; les eaux sulfureuses rendent des services dans le cas d'empoisonnements par les métaux ; enfin l'émétique a pu être administré comme vomitif.

Une foule de circonstances peuvent venir compliquer les recherches, et il faut que l'expert soit entouré de tous les renseignements ; il importe beaucoup de savoir sous quel état le toxique a été introduit dans l'économie, puisque telle ou telle combinaison chimique ou pharmaceutique d'un même agent peut être ou n'être pas toxique. La dose a aussi une grande importance pour certains poisons ; le chimiste peut et doit dans quelques cas arriver à titrer le poison, mais le plus souvent les recherches toxicologiques se bornent à une analyse qualitative.

En parlant de chaque poison en particulier, j'insisterai sur la valeur des indications fournies par l'analyse ; là aussi, je ferai connaître les appareils et ustensiles, les réactifs dont il faut se servir. Dans tous les cas, on ne doit employer que

des ustensiles neufs ou tout à fait prop es et n'user que de réactifs absolument purs; les chimistes-experts doivent posséder les connaissances préalables qui rendent inutile de décrire, dans les traités spéciaux, les moyens de préparer à l'état de pureté les substances chimiques et les réactifs dont ils doivent faire usage dans ces recherches.

F. HÉTET.

1er novembre 1880.

CHAPITRE II

MÉTHODE GÉNÉRALE POUR LES RECHERCHES TOXICOLOGIQUES RAPPORT DU CHIMISTE-EXPERT.

Les matières des analyses toxicologiques étant souvent très complexes et les questions posées aux experts très variées, il est important de se placer dans le cas d'y répondre toujours, en adoptant une méthode générale de recherches qui ne puisse laisser échapper aucune substance étrangère à l'examen minutieux qu'en aura fait l'expert.

On sait quels sont les principes qui existent normalement dans l'organisme, on en connaît la proportion et les états de combinaisons. C'est donc en dehors de ces combinaisons, soit en nature, soit en proportion différente, que se trouvent les substances anormales considérées comme pouvant être toxiques.

Il est des cas où les recherches peuvent paraître simples et rapides; un poison a été rencontré en nature, et il suffit d'en constater l'identité à l'aide des caractères qui lui sont propres, caractères chimiques le plus souvent, mais aussi plus rarement caractères botaniques ou zoologiques, comme dans le cas du datura ou de la belladone, ou si le coupable a eu recours à la cantharide.

Parfois encore, la justice se borne à demander si un toxique d'une nature déterminée n'existe pas. Dans ce cas, l'expert sera fondé à diriger ses recherches de ce côté et à y consacrer une partie des matières suspectes; mais il ne pourra se contenter d'une réponse positive ou négative, car

il peut y avoir un autre poison que celui soupçonné, et son devoir est d'éclairer la justice par tous les moyens dont il dispose.

Lorsque l'expert chimiste n'est guidé par aucune donnée étrangère, si on lui a posé simplement cette grave question : *Y a-t-il empoisonnement?* la difficulté devient extrême.

Nous avons bien d'excellentes méthodes particulières à telle ou telle catégorie de poisons; mais jusqu'à présent on trouve difficilement dans les auteurs une bonne méthode générale, que puisse suivre l'expert avec certitude de ne rien omettre.

Nous nous sommes trouvé dans le cas précité et obligé de rechercher toutes les catégories de poisons connus; la marche que nous avons suivie alors servira de cadre à cet ouvrage.

Autrefois, les empoisonneurs s'adressaient surtout aux métaux toxiques, et leur recherche était au premier rang. On avait reconnu que les matières albuminoïdes et autres de nature organique empêchaient la netteté des réactions ; il fallait donc s'efforcer de dégager le toxique de ces mélanges, et on y arrivait par la destruction de toutes les matières organiques, respectant le corps métallique fixe et indestructible.

Tel était surtout le cas pour l'arsenic, le poison le plus employé, ainsi qu'il résulte des statistiques judiciaires, jusqu'au moment où le phosphore s'est trouvé dans la main de tout le monde (allumettes, pâte phosphorée) et où il a remplacé presque partout l'arsenic. Le nombre des empoisonnements par le phosphore est cinq fois plus considérable que par l'arsenic.

Le phosphore est un corps volatil et très facilement transformable par les agents chimiques employés à la destruction des composés organiques; on ne peut donc le retrouver par le procédé ancien, et il est de toute nécessité de le rechercher par un examen préalable, qui consiste à séparer par la distillation les toxiques volatils des matières organiques, qui restent inaltérées et sont dans un état qui permet d'autres recherches.

C'est ainsi encore que, avant la destruction des matières organiques, il faut rechercher les alcaloïdes et les poisons

analogues, qu'on peut séparer par une analyse immédiate à l'aide de dissolvants.

C'est en dernier lieu seulement qu'on doit se croire en droit de détruire les matières suspectes pour la détermination des poisons métalliques.

De cette façon, on ménage les organes et les matières soumises à l'expert, on marche graduellement et méthodiquement vers le résultat positif ou négatif, en même temps qu'on rend possibles les contre-expertises, ce qui est indispensable. Voici l'ordre que nous adoptons :

1° Recherche des poisons volatils.

A. Liquides spiritueux et anesthésiques; essences.

B. Composés toxiques du cyanogène.

C. Recherche du phosphore.

D. Acides volatils, gaz et vapeurs toxiques.

E. Chlore, brome, iode.

2° Recherche des alcaloïdes et homologues.

A. Alcaloïdes volatils et ammoniaques composées.

B. Alcaloïdes fixes.

C. Appendice aux alcaloïdes (digitaline, glucosides, matières colorantes, etc.).

3° Acides organiques et acides minéraux.

4° Recherches des poisons métalliques et des alcalis fixes.

A. Destruction des matières organiques.

B. Séparation et étude particulière des poisons métalliques.

5° Emploi du microscope, du spectroscope, et autres recherches spéciales.

A. Taches de sang et de sperme.

B. Matière cérébrale.

C. Examen des armes à feu.

D. Analyse des cendres d'un foyer.

6° Expertises de chimie légale proprement dite.

A. Altération des écritures.

B. Fausses monnaies et alliages précieux.

C. Tissus divers, poils et crins, fibres textiles.

D. Falsification des vins et liqueurs, des vinaigres, bière, etc.

E. Falsification du lait, des corps gras.

F. Falsification des farines, du pain.

Rapport. — L'expertise toxicologique étant terminée, il faut rédiger le rapport à la justice. Ce procès-verbal doit être la reproduction détaillée de tout ce qui a été fait; il aura été tenu note, jour par jour, point par point, de toutes les opérations; les moindres détails ont parfois leur importance.

Il faut décrire l'état dans lequel ont été remises les matières suspectes, la suite des opérations chimiques, qui ont été instituées; enfin les conclusions qu'on en peut tirer.

Le rapport doit être rédigé de telle sorte que tout chimiste puisse à sa lecture comprendre que les conclusions de l'expert sont justifiées par la suite de ses recherches; l'expertise doit pouvoir être soumise à la critique.

Dans le cas où l'on a découvert un poison, il ne faut avoir rien écrit qui puisse servir de point d'appui à l'avocat de l'accusé; on doit être et se montrer sûr de ce qu'on avance, mais rester neutre sur le terrain de la culpabilité.

On doit toujours, quand cela est possible, joindre au rapport des preuves matérielles (*corpora delicti*), c'est-à-dire des préparations qui permettent aux juges de reconnaître la présence et la nature du toxique : ce sont les *pièces de conviction*.

Dans certains cas, la quantité du poison a une grande importance, puisqu'il y a des substances qui ne sont toxiques que selon la quantité ingérée et l'état sous lequel elles ont été prises.

Il n'est pas dans les attributions du chimiste d'examiner si le poison trouvé a été introduit dans un but criminel; il ne lui sera permis d'aborder cette question que dans le cas où elle lui aura été posée catégoriquement par le magistrat instructeur, alors seulement il y pourra répondre selon sa conscience.

CHAPITRE III

RECHERCHES DES POISONS VOLATILS

§ 1. — Des liqueurs spiritueuses ou des alcooliques.

Les **alcools** sont rarement et difficilement employés comme poison ou comme suicide; mais il peut être demandé à l'expert si l'alcool seul a causé la mort.

Les différents cas et les degrés de l'intoxication alcoolique appartiennent à la médecine légale; nous n'avons à faire connaître que les procédés chimiques qui permettent de retrouver et de caractériser l'alcool.

Tous les alcools peuvent devenir des poisons; mais seulement un petit nombre se trouve entre les mains du public, ce sont surtout les suivants :

Alcool méthylique (esprit de bois).
Alcool éthylique (esprit de vin, de betterave, de grains, etc.).
Alcool butylique ?
Alcool amylique (huile de pommes de terre).

Les alcools sont en général d'autant plus actifs que leur poids moléculaire est plus élevé.

L'alcool méthylique CH^4O est peu actif..... PM = 15
L'alcool éthylique C^2H^6O est plus actif.... PM = 29
L'alcool butylique $C^4H^{10}O$ est plus actif.... PM = 57
L'alcool amylique $C^5H^{12}O$ est très actif..... PM = 71

A l'autopsie d'un sujet qui a succombé à l'alcoolisme aigu, on sent une odeur spiritueuse, caractéristique, qui se dégage de l'estomac, du sang et des organes.

Les proportions d'alcool dans les différents organes sont les suivantes, en prenant pour unité celles qu'on retrouve dans le sang.

Sang	1,00
Cerveau	1,34
Foie	1,48
Tissus	traces.

Par conséquent, les liquides du tube digestif, le sang, le cerveau et le foie, doivent être recueillis et conservés dans des vases bien bouchés, pour être soumis à l'analyse, le plus tôt possible.

Pour effectuer cette analyse, on doit d'abord réduire les matières en très petits fragments en les additionnant d'un peu d'eau distillée, si c'est nécessaire, pour leur donner de la fluidité ; on les introduit dans un ballon de verre auquel on adapte un réfrigérant en verre, bien refroidi et dont le tube de dégagement vient se rendre dans un flacon récipient refroidi lui-même.

La distillation se fait au bain-marie simple, si le liquide à recueillir a un point d'ébullition inférieur à 100° ; la quantité à retirer par distillation sera environ de un sixième du liquide primitif.

Le contenu du flacon récipient est mélangé d'eau ; on doit le rectifier en le redistillant sur du chlorure de calcium fondu ou du carbonate potassique sec et pur.

Les deux alcools qu'on peut obtenir ainsi sont l'alcool méthylique (esprit-de-bois) et l'alcool éthylique (alcool ordinaire) ; ce dernier est le plus important, car l'esprit-de-bois ne pourra se présenter que rarement comme toxique. Cependant il est très employé à la préparation des vernis et des violets de Paris.

L'*esprit-de-bois* du commerce renferme des matières empyreumatiques, de l'aldéhyde, de l'acétone, qui le rendent plus nuisible et qui, passant à la distillation, peuvent aider à le faire reconnaître soit par leur odeur spéciale, soit par des réactions chimiques.

D'une part, le produit, rectifié ou non, bout à une tempé-

rature inférieure à 68°; la potasse brunit l'alcool méthylique et non l'alcool vinique; l'azotate d'argent est réduit par l'alcool impur.

On peut chercher à produire de l'acide formique, en oxydant l'alcool obtenu par la mousse de platine ou par l'acide chromique avec ménagement (savoir un mélange de bichromate dissous et d'acide sulfurique; après quelques minutes, on neutralise par la chaux, on filtre, et la liqueur est précipitée par l'acétate de plomb; on filtre de nouveau, et le liquide concentré, additionné d'acide acétique pur, doit réduire à l'ébullition l'azotate d'argent; le dépôt d'argent reste adhérent aux parois du verre).

L'*alcool éthylique* se reconnaît à son odeur, à sa combustion au contact d'une flamme, à sa transformation en acide acétique par le noir de platine, ainsi qu'à plusieurs autres réactions qui ne sont pas très spéciales et caractéristiques.

1° *Bichromate et acide sulfurique.* — L'alcool obtenu par distillation des matières qui le renfermaient réduit l'acide chromique en sesquioxyde de chrôme qui est *vert*; en même temps, il se dégage une odeur d'*aldéhyde*.

On peut remplacer le bichromate par l'acide molybdique. On fait dissoudre 1 p. de cet acide dans 10 p. d'acide sulfurique pur et concentré.

Quelques gouttes du liquide à essayer produiront avec le réactif une coloration bleue, s'il contient de l'alcool. (Edm. W. Davy.)

2° Chauffé avec l'acide sulfurique et l'acide acétique, il donne de l'éther acétique à odeur éthérée spéciale. Si l'on en a quelques gouttes, on essaye son action dissolvante sur le coton-poudre et une foule d'autres produits.

3° On a proposé l'action du noir ou de la mousse de platine, qui transforme l'alcool en aldéhyde et acide acétique; si l'on réussit à obtenir ainsi quelques gouttes d'un liquide acétique, on les neutralise par de la potasse et on chauffe la matière (acétate) avec un grain d'acide arsénieux, ce qui donne un dégagement de cacodyle.

4° Liében a fait connaître une réaction qu'il dit des plus sensibles. On ajoute au liquide distillé un peu de potasse et assez d'iode pour lui communiquer une teinte jaune brunâ-

tre. Il se fait plus ou moins vite un précipité, qui, au microscope, apparaît en lamelles hexagonales d'iodoforme.

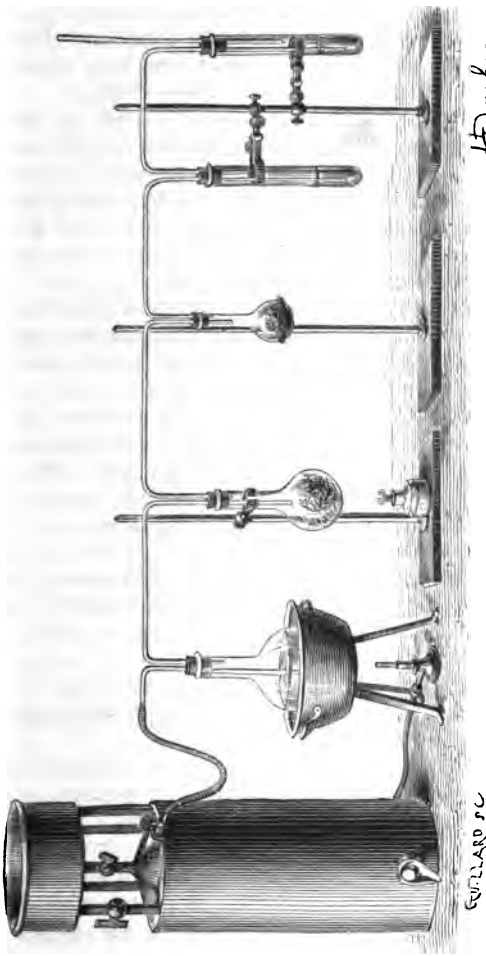


Fig. 1. — Appareil Lallemand-Perrin.

5° Dragendorff indique le procédé suivant : dans le réci-

pient où s'est condensé l'alcool, on promène 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, et on ajoute 1 à 3 gouttes d'acide butyrique; il se produit immédiatement une odeur de *fraise*, due à la formation d'éther butyrique (butyrate d'éthyle); cette odeur est plus nette lorsqu'on ajoute, au bout de quelque temps, 4 à 6 cent. cubes d'eau.

Il est souvent difficile d'isoler assez d'alcool en nature; on ne réussit à produire cette *pièce de conviction* que lorsque les organes renfermaient une grande quantité du toxique.

Si l'on ne peut opérer que sur une très petite quantité de substance, la distillation ne donne que des résultats peu appréciables; on peut alors recourir au procédé de MM. Ludger Lallemand, Perrin et Duroy.

L'appareil (fig. 1) se compose d'un ballon placé dans un bain-marie et dont le col est muni d'un bouchon traversé par deux tubes de verre. L'un, qui plonge dans le liquide du ballon, communique avec un gazomètre à air; l'autre s'engage dans un petit ballon contenant de la chaux vive en fragments. Ce ballon se relie à un second semblable, duquel part un tube qui va plonger au fond d'un tube d'essai contenant la liqueur sulfochromique qui sert de réactif à l'alcool; un second tube d'essai termine l'appareil.

Le ballon contenant la matière étant chauffé au bain-marie, on y fait passer un courant d'air qui chasse les vapeurs hydro-alcooliques; celles-ci se dessèchent sur la chaux et se rendent dans les tubes d'essai où elles réduisent l'acide chromique.

Ce procédé de réduction de l'acide chromique est très précis; malheureusement il n'est pas uniquement applicable à l'alcool.

Dans la recherche de l'alcool, lorsque les liquides sont très acides, il convient de les neutraliser presque complètement par du carbonate de soude pur; mais il vaut mieux laisser les matières un peu acides que de les rendre alcalines.

Les recherches de M. Bechamp ont montré que l'alcool se forme dans les matières animales en putréfaction. Ce qui est plus remarquable encore, il a trouvé de l'alcool dans l'intimité des tissus, dans les organes et dans certains liquides de l'économie (lait, urine).

La connaissance de ces faits est importante dans les recherches toxicologiques, car ils démontrent qu'il ne suffit pas de trouver de l'alcool dans les tissus putréfiés ou même dans les tissus sains pour affirmer que ce liquide a été primitivement ingéré et a pu être la cause de l'empoisonnement alcoolique.

Autres alcools. — Les eaux-de-vie de marc, de grains, de betteraves, de pommes de terre, mal rectifiées, renferment une certaine quantité des alcools homologues de l'alcool vinique, tels que les alcools propylique, butylique, amylique, caproïque, etc. Tous ces alcools sont plus vénéneux que l'alcool ordinaire; mais il est très difficile de les séparer lorsqu'ils sont mélangés en faible proportion à l'alcool éthylique.

Dans la rectification des eaux-de-vie de betteraves et de pommes de terre, il y a un résidu que les distillateurs nomment les *huiles ;* c'est l'alcool amylique ou *huile de pomme de terre* qui en forme la majeure partie et on le sépare facilement en raison de son insolubilité dans l'eau.

Cet alcool est aujourd'hui employé, soit pour former des essences artificielles et des matières colorantes, soit à cause de ses propriétés dissolvantes ; on en fait usage dans les laboratoires de chimie.

Quoique d'une odeur désagréable, il peut devenir la cause d'accidents ou de suicides, car il est extrêmement vénéneux à l'état de pureté. Il peut donc arriver qu'on demande à un expert-chimiste si c'est l'alcool amylique qui a causé la mort.

Recherche de l'alcool amylique. — Cet alcool est liquide, plus léger que l'eau avec laquelle il ne se mélange pas ; il la surnage comme une huile, son odeur nauséabonde est enivrante et suffocante, sa saveur âcre, puis sèche et amylacée. Il ne s'enflamme que difficilement et brûle avec une flamme bleue peu éclairante et fuligineuse; il bout à 132° quand il est pur.

Dans les expériences sur l'alcool amylique, Cros l'a retiré de tous les organes des animaux empoisonnés.

Les matières suspectes doivent être soumises à une première distillation à 100°; la vapeur d'eau entraîne de l'al-

cool amylique, quoiqu'il ne bouille qu'à 132°. On peut aussi distiller à une température plus élevée à l'aide d'un bain de chlorure de calcium, ou un bain d'huile ; mais il ne faut pas trop élever la température ni pousser la distillation jusqu'à dessécher les matières.

1° Le produit distillé peut être rectifié sur du chlorure de calcium ou du carbonate potassique sec ; on y ajoute quelques gouttes d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré, et on distille en rectifiant à plusieurs fois. On cherche ainsi à produire l'éther amylacétique (acétate d'amyle), qui a une forte *odeur de poire*.

2° Si l'on mêle parties égales d'alcool amylique et d'acide sulfurique, le liquide s'échauffe et se colore en rouge.

3° Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate ou d'oxyde de manganèse, le liquide distillé produit de l'aldéhyde et de l'acide valérianique à odeur très caractéristique d'essence de valériane.

En saturant par du carbonate de sodium pur et reprenant par un mélange d'alcool ordinaire et d'acide sulfurique, on produit de l'éther valérianique (valérianate d'éthyle), qui a l'*odeur de framboise*.

L'odeur est plus nette quand on ajoute un peu d'eau au produit de la réaction.

4° L'azotate d'argent ammoniacal se colore en rouge ou en noir en présence de l'alcool amylique.

§ 2. — Dérivés alcooliques. — Anesthésiques

Ether ordinaire (éther sulfurique). — Cet agent se localise spécialement dans le cerveau, le foie et le sang :

Sang	1,00
Cerveau	3,25
Foie	2,25

C'est donc dans ces organes qu'on doit le rechercher.

La manière d'opérer est la même que celle indiquée pour l'alcool ; on soumet le cerveau ou le foie à la distillation au bain-marie, et on recueille, dans un récipient très refroidi,

les vapeurs qui se dégagent. L'appareil de Lallemand-Perrin-Duroy décrit plus haut convient très bien pour cette distillation, en raison de la grande volatilité de l'éther.

Cet anesthésique se reconnaît à son odeur, à sa combustibilité et à la propriété qu'il possède, comme l'alcool, de réduire l'acide chromique.

Amylène. — C'est un hydrocarbure liquide, d'une odeur aromatiqne, un peu alliacée, insoluble dans l'eau, très volatil; il bout à 39°; ses vapeurs sont aussi combustibles que celles de l'éther.

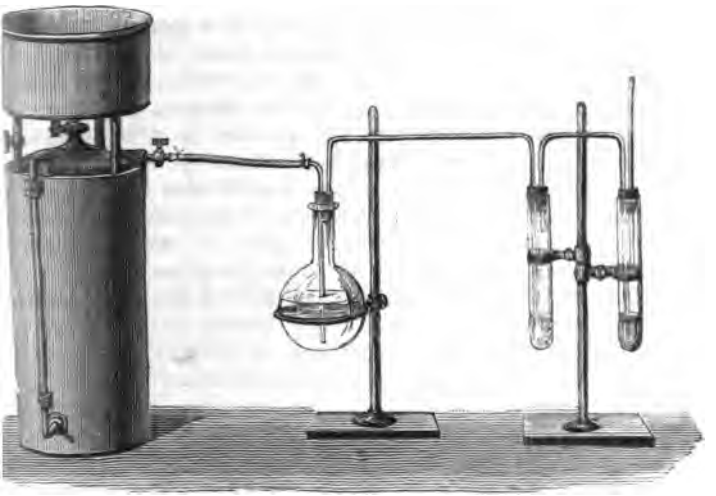


Fig. 2.

L'amylène absorbé se retrouve surtout dans le cerveau et le sang.

Pour effectuer sa recherche, il faut se servir de l'appareil Lallemand-Perrin, mais sans faire chauffer les matières; il suffit du courant d'air à travers le sang ou les matières du ballon pour dégager et entraîner ce principe volatil, qui va dans le tube d'essai réduire le mélange sulfo-chromique (fig. 2).

Chloroforme. — C'est le plus important des anesthésiques et celui qui a donné le plus souvent lieu à des affaires de médecine légale.

Nous rappellerons que c'est un liquide incolore, d'odeur agréable très connue, plus lourd que l'eau (densité = 1, 49), qui en dissout très peu, mais assez pour en prendre l'odeur et la saveur.

Le chloroforme bout à 61°; ses vapeurs ne s'enflamment que difficilement; pour faire brûler le chloroforme, il faut une mèche; la flamme est rouge, bordée de vert et fuligineuse.

Le chloroforme en inhalations peut être mortel; mais à l'extérieur il est irritant, caustique et même vésicant.

A plus forte raison, dans les voies digestives, sur les muqueuses, il détermine une action très irritante, qui provoque souvent des vomissements. Absorbé en même temps, il produit les effets généraux bien connus de l'anesthésie.

Le chloroforme ne subit aucune modification dans l'organisme; il tend à s'éliminer en nature par les voies respiratoires et un peu par les urines, auxquelles il communique la propriété de réduire le tartrate cupropotassique.

Mais après la mort l'élimination cesse à peu près, et on peut retrouver le poison quelques heures après le décès, en soumettant à l'analyse le sang, le foie, le cerveau et même les tissus. On le retrouve dans les rapports suivants :

Sang	1,00
Cerveau	3,92
Foie et rate	2,08
Tissus	0,16

On constate facilement la présence du chloroforme à son odeur très persistante.

Pour le démontrer chimiquement, on dispose un appareil (fig. 3) composé d'un ballon où l'on met du sang ou une partie d'organe réduit en bouillie avec de l'eau; ce ballon peut être chauffé au bain-marie à 40° et porte deux tubes; l'un amène un courant d'air, l'autre dirige les vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. A cette température,

Fig. 3. – Recherche du chloroforme.

le chloroforme se décompose, et, en présence de la vapeur d'eau, tout son chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique. On reçoit les vapeurs dans une solution d'azotate d'argent, ce qui donne un précipité de chlorure d'argent, dont le poids permet de déterminer le poids du chloroforme dégagé, par le rapport P × 2,477, P étant le poids du chlorure d'argent.

En opérant par les mêmes procédés que pour la recherche de l'alcool, on n'obtient généralement à la distillation que quelques gouttelettes de chloroforme; on pourra cependant tenter l'analyse de ce liquide pour en établir l'identité. On le traitera par une dissolution alcoolique de potasse, qui le transformera en formiate et en chlorure, précipitant ou réduisant l'azotate d'argent, ce que ne fait pas le chloroforme non décomposé.

Le chloroforme chauffé avec une solution alcoolique de soude ou de potasse et quelques gouttes d'*aniline* (phénylamine) se transforme en *isonitrile* (cyanure de phényle), dont l'odeur repoussante est tout à fait caractéristique.

Chloral. — Ce calmant, cet agent anesthésique peut donner la mort à haute dose. Il se transforme dans le sang en *chloroforme* et en formiate alcalin.

C'est donc comme si l'on avait affaire à un empoisonnement par le chloroforme, et on doit opérer de même.

S'il était resté du chloral dans l'estomac, on pourrait peut-être le séparer par distillation et le caractériser.

Le chloral a une odeur pénétrante aromatique qui rappelle un peu celle du chloroforme; sa saveur est âcre, amère et aromatique à la fois.

Il est très soluble dans l'eau et distille sans altération vers 100 à 120°; mais il est entraîné par la vapeur d'eau.

Sa solution ne précipite pas l'azotate d'argent; il donne des combinaisons cristallines avec les bisulfites et avec l'ammoniaque; cette dernière combinaison réduit les sels d'argent.

Par la réaction d'une solution alcoolique de potasse, il donne du chloroforme et de l'éther formique à odeur de noyau de pêche.

Ce qui précède montre que le toxicologiste qui a retiré du chloroforme du sang ou des organes pourrait se deman-

der s'il ne provient pas du chloral qui se serait modifié dans l'économie vivante ou par les procédés de recherches. Dans cette hypothèse, il faudrait se garder de neutraliser le contenu de l'estomac, et l'aciduler au contraire s'il ne l'était déjà.

Il y a là un point de toxicologie encore un peu obscur; d'autres composés chlorés, tels que la liqueur des Hollandais, l'éther chlorhydrique chloré, si par hasard ils se présentaient, pourraient être confondus avec le chloroforme, par l'action de la chaleur.

Il faut alors, si on les a isolés en quantité suffisante, invoquer leurs caractères particuliers, puis l'action de la potasse alcoolique, qui les attaque à peine, et de l'aniline, qui ne produit pas d'isonitrile.

§. 3. — Huiles essentielles.

Ces substances sont rarement l'objet de procès criminels; cependant il en est, comme les essences de sabine et de rue, même d'absinthe, qui peuvent avoir été administrées pour provoquer des avortements.

On doit s'attendre à retrouver ces composés dans le tube digestif, car elles ont été ingérées soit en liqueur alcoolique, soit comme médicament.

On cherche à les isoler par distillation, en employant un bain-marie au chlorure de calcium; la vapeur d'eau entraîne l'essence, et on agite le liquide obtenu à la distillation avec de l'éther ou de l'essence de pétrole; ces dissolvants très volatils, évaporés à basse température, abandonnent l'essence dans un grand état de pureté.

Quand on a isolé une huile essentielle, il faut en mettre quelques gouttes dans un petit tube que l'on ferme à la lampe, pour servir de pièce de conviction.

Dans ces cas, il convient d'examiner l'urine, qui, agitée avec de l'éther, après avoir été acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse parfois un résidu pouvant développer par la chaleur l'odeur caractéristique de l'essence.

Il est souvent difficile de caractériser et de différencier

les essences ; on a leur odeur qui souvent permet de se prononcer, mais les réactifs chimiques font généralement défaut.

Les essences ne sont pas toujours prises en nature, mais on aura ingéré les parties des plantes qui les renferment ; par suite, il faut examiner à la loupe le contenu de l'estomac et du tube digestif, les matières vomies ; on réussira à retrouver des débris de parties végétales, de sabine, de rue, etc.

Les personnes empoisonnées par l'*huile de sabine* présentent une vive irritation des muqueuses et même des ecchymoses ; l'huile essentielle a une odeur aromatique qui rappelle le genièvre et la térébenthine ; elle est très âcre et agit même sur la peau ; elle est jaune et se colore à l'air.

L'*huile de rue*, qui sera recherchée, comme celle de sabine, est d'un jaune verdâtre ; elle a une odeur forte et désagréable. Elle est insoluble dans l'eau, avec le bisulfite de sodium elle cristallise, car c'est une acétone. Elle peut cristalliser par abaissement de température ; elle dissout lentement l'iode en donnant une solution visqueuse, ce que ne font pas les essences des conifères, des aurantiacées et des labiées.

L'*essence de moutarde* est rubéfiante et vésicante ; elle a une odeur caractéristique.

L'*essence d'amandes amères* doit son action toxique surtout à l'acide prussique (voir § 4).

L'*essence de mirbane* ou *nitrobenzine* pourrait être confondue par l'odeur avec l'essence d'amandes amères et peut devenir l'objet de recherches toxicologiques.

Voici les caractères distinctifs et différentiels :

La nitrobenzine est insoluble, plus dense que l'eau ; son odeur caractéristique permet d'en reconnaître facilement la présence ; elle bout à 213° et peut cristalliser par le froid ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

Les matières sont distillées après avoir été acidulées par l'acide sulfurique étendu ; la nitrobenzine distille avec l'eau et nage dans le liquide sous forme de gouttelettes qu'on isole facilement par décantation et à l'aide d'un entonnoir à robinet.

On peut aussi agiter le liquide avec de l'éther, dans le cas surtout où il y aurait très peu d'huile, et laisser évaporer l'éther qui abandonne des gouttelettes.

On transforme la nitrobenzine facilement en aniline, par du zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, puis saturant par la potasse et reprenant par l'éther (nous verrons plus loin comment on caractérise l'aniline).

L'essence d'amandes amères ne peut donner d'aniline; mais elle cristallise avec le bisulfite de sodium, ce que ne fait pas la nitrobenzine.

On peut encore dissoudre l'essence dans l'alcool et ajouter un petit morceau de sodium; la nitrobenzine se colore en brun foncé, ce que ne fait pas l'essence d'amandes amères.

La nitrobenzine détone par une chaleur brusque; traitée par la potasse, elle donne du nitrate potassique, facile à reconnaître.

L'*absinthe* et autres *artemisia* renferment une huile essentielle et sont employées comme emménagogues ou abortives; d'autre part, les liqueurs d'absinthe produisent des effets qui se rapprochent des alcooliques, mais qui en diffèrent par les convulsions épileptiformes qu'elles déterminent.

L'huile d'absinthe est colorée en vert foncé; elle ne bout qu'à 205°; elle est plus légère que l'eau; son odeur aromatique spéciale est très connue et très caractéristique.

Le *camphre* pourrait se rencontrer dans une expertise; c'est une essence solide, mais très volatile, que ses caractères vulgairement connus feraient distinguer de suite.

§ 4. — Composés toxiques du cyanogène.

Ces composés sont très nombreux; mais leur action se résume toujours en un empoisonnement par l'acide cyanhydrique.

Le gaz *cyanogène* est très toxique, mais ne saurait causer un empoisonnement que par accident peu probable.

L'*acide cyanhydrique*, les *cyanures* solubles simples ou doubles, et les cyanures insolubles facilement décomposés

par les acides, même affaiblis, déterminent des empoisonnements volontaires ou accidentels, rarement criminels.

L'action de tous ces corps est la même : ils doivent leur effet toxique à l'acide mis en liberté par les sucs digestifs.

Le *cyanure de mercure* fait exception : il est à la fois poison mercuriel et poison cyanique.

Les ferro et ferricyanures, le bleu de Prusse, les cyanates et sulfocyanates ne sont pas toxiques par eux-mêmes, mais peuvent le devenir par des réactions chimiques.

Il faut joindre, à ces composés chimiques du cyanogène, des liqueurs et des médicaments qui renferment de l'acide prussique et peuvent causer des accidents. Citons l'eau distillée de laurier-cerise et celle d'amandes amères, l'eau-de-vie de noyaux, le kirsch, le marasquin, etc.

Les semences des fruits d'amygdalées, amandes amères ordinaires, et amandes de noyaux de pêches, d'abricots, de cerises, renferment de l'amygdaline, qui, sont l'influence de l'émulsine qui l'accompagne dans ces semences, produit avec l'eau une réaction chimique d'où résulte la formation d'acide prussique.

L'essence d'amandes amères doit surtout à l'acide cyanhydrique ses propriétés toxiques.

Recherche toxicologique. — L'acide étant très volatil et les cyanures facilement décomposables, il faut se hâter de recueillir les liquides de l'estomac et des parties supérieures de l'intestin, le sang et l'urine, le cerveau et le foie. Il faut les conserver dans des vases très bien bouchés, jusqu'au moment de l'analyse.

Les matières exhalent souvent l'odeur caractéristique de l'acide prussique; mais l'absence d'odeur n'implique pas que le poison n'existe pas.

Les matières suspectes sont finement divisées et transformées par un peu d'eau en une bouillie fluide; si le liquide n'est pas fortement acide, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, ou mieux d'acide tartrique.

On distille dans un ballon (ou une cornue) qui communique avec un réfrigérant de verre et qui est placé dans un bain-marie dont la température ne doit pas dépasser 110°; le plus souvent, il suffit de chauffer à 100°.

On retire 3/100 du liquide en distillation; on a proposé de faciliter le dégagement par un courant d'air; l'acide prussique se trouve dans les premières portions et manifeste son odeur spéciale.

Quand on n'a à sa disposition que très peu de matière, on peut faire arriver directement le produit condensé dans une solution d'azotate d'argent, pour obtenir un précipité de cyanure d'argent, que l'on caractérise de suite comme cyanure.

Pour constater l'acide prussique dans les produits de la distillation, on a recours aux réactions suivantes :

1° Le cyanure d'argent obtenu avec la totalité ou avec une partie du liquide distillé, est insoluble dans l'acide azotique froid, mais soluble dans l'ammoniaque, comme le chlorure d'argent; il faut le caractériser comme cyanure.

Chauffé dans un petit tube, il se décompose en cyanogène gazeux, à odeur caractéristique et pouvant brûler avec flamme pourpre; puis il reste dans le tube un résidu noir de paracyanogène (ou de paracyanure d'argent).

Chauffé dans le tube avec une trace d'iode, il produit de l'iodure de cyanogène, qui se condense dans la partie froide en cristaux aiguillés et nacrés.

2° Une portion de la liqueur obtenue (ou le cyanure d'argent, ou l'iodure de cyanogène) est traitée par une solution de potasse ou de soude, puis par du sulfate ferroso-ferrique et on agite fortement; cela fait, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide; il se forme alors du bleu de Prusse en quantité variable.

Si la quantité de composé cyanogéné est très minime, il se peut qu'on n'obtienne qu'un liquide vert, qui à la longue abandonne quelques flocons bleus.

3° Le liquide distillé, neutralisé par une base soluble, est additionné de quelques gouttes d'une solution d'acide picrique; on chauffe et on obtient une coloration rouge.

4° Une partie du liquide saturé, puis desséché après addition du sulfure ammonique, est redissous dans très peu d'eau; on lui ajoute une à deux gouttes de chlorure ferrique, qui la colore en rouge par formation de sulfocyanure de fer.

S'il arrivait que la liqueur fût violette, puis se décolorât, il faudrait ajouter du chlorure ferrique acidulé ; cette réaction est très sensible.

5° La réaction de Schœnbein consiste à ajouter au liquide une goutte de solution au 1/1000 de sulfate cuivrique et quelques gouttes de teinture de gaïac récemment préparée. On obtient une coloration bleue qui se manifeste avec 1/100000.

Un papier préparé au sulfate de cuivre et gaïac peut servir à reconnaître le gaz cyanhydrique à sa sortie des appareils distillatoires. Mais cette réaction, qui peut se produire avec d'autres corps, n'est pas suffisante employée seule.

Cyanures. — L'empoisonnement par l'acide cyanhydrique est très rare, car il est très difficile de s'en procurer ; il n'en est pas de même des cyanures, et en particulier du cyanure de potassium, qui sont entre les mains des photographes et des ouvriers employés à l'argenture et à la dorure.

Le *cyanure de potassium* est un sel blanc très hygroscopique, très soluble, qui a toujours une réaction alcaline, une odeur d'amandes amères (acide cyanhydrique), une saveur amère et âcre. Décomposé à l'air il abandonne constamment de son acide, ce qui le fait reconnaître.

C'est un sel très vénéneux. 12 centigrammes, qui correspondent à 5 centigrammes d'acide cyanhydrique, sont regardés comme formant une dose mortelle. Les accidents et les suicides par ce composé sont assez fréquents.

La recherche se fait comme s'il s'agissait d'acide cyanhydrique, car les acides ajoutés mettent en liberté l'acide des cyanures alcalins et autres, sauf le cas du cyanure de mercure, dont on ne s'occupe que lorsqu'on a constaté déjà le mercure.

Les *cyanures doubles* d'or et d'argent employés pour la dorure et l'argenture sont décomposés partiellement et dégagent l'acide cyanhydrique.

Cyanures non toxiques. — Il peut arriver que des matières suspectes renferment un ferrocyanure, car on prépare souvent l'acide cyanhydrique en traitant le ferrocyanure de potassium par de l'acide sulfurique. Par suite, ce sel peut se trouver mélangé au produit préparé dans un but

criminel, par un coupable peu versé dans les sciences chimiques [1].

Quand on soupçonne ce cas, on filtre une partie de la bouillie de matière, et la liqueur filtrée doit donner, avec le perchlorure de fer acide, un précipité de *bleu de Prusse*, si elle contient un ferrocyanure ; elle n'en donne pas dans le cas contraire.

On pourra rechercher encore les ferrocyanures dans les urines ; d'après M. Rabuteau, on peut reconnaître, par la réaction du bleu de Prusse, 1/30000 de ferrocyanure de potassium dans l'urine.

La constatation de la présence ou de l'absence du cyanure jaune dans la masse suspecte est indispensable ; M. Otto a reconnu que la présence de ce sel peut donner lieu à un dégagement d'acide cyanhydrique provenant de sa décomposition par l'acidité de la masse.

Ce chimiste recommande de neutraliser la masse suspecte par du carbonate de chaux pur en excès et de distiller à 50°. S'il se dégage de l'acide prussique, c'est qu'il y aurait en présence cet acide ou un cyanure toxique, car le carbonate de chaux ne sature pas l'acide cyanhydrique libre.

On peut encore opérer, d'après Dragendorff, en précipitant par le chlorure ferrique, filtrant et neutralisant par le tartrate neutre de calcium, puis distillant au bain-marie.

On sépare facilement l'acide cyanhydrique en faisant passer dans l'appareil un courant d'air ; on peut alors opérer à la température ordinaire et recevoir les vapeurs dans une solution alcaline ; le cyanure formé sert aux constatations chimiques.

Cyanure de mercure. — Sa recherche peut être instituée de la manière suivante : on épuise les matières par l'eau bouillante ; le liquide filtré évaporé à sec donne un résidu que l'on chauffe dans un petit tube.

Le cyanure se décompose en cyanogène, paracyanogène et mercure métallique.

Une partie peut être traitée par l'acide sulfurique, qui en dégagerait de l'acide cyanhydrique.

1. Affaire Troppmann.

Eaux distillées d'amandes amères et de laurier-cerise. — Ces préparations contiennent à la fois l'essence d'amandes amères et l'acide prussique.

Par la distillation des matières, on obtiendra au commencement des vapeurs chargées d'acide cyanhydrique et plus tard l'huile essentielle.

On peut séparer ces deux corps dans le liquide distillé, en l'agitant avec de l'oxyde jaune de mercure; l'acide donnera du cyanure de mercure, et le liquide restera incolore s'il ne contient pas d'essence ; celle-ci peut d'ailleurs être enlevée par l'éther à la solution aqueuse.

Pièces de conviction. — Si on le peut, il faudra conserver l'acide prussique en nature, ou mieux à l'état de cyanure d'argent ou de bleu de Prusse.

Sulfocyanures. — Claude Bernard et d'autres expérimentateurs les considèrent comme des poisons musculaires; on ne connaît pas de cas d'empoisonnement chez l'homme par le sulfocyanure de potassium, ou par le sulfocyanure d'ammonium, employés en photographie.

Leur recherche se ferait par l'action de l'eau distillée sur les matières suspectes, filtrant la liqueur et acidulant avant d'ajouter du chlorure ferrique, qui donnerait une coloration rouge de sulfocyanure ferrique.

La présence simultanée du mercure pourrait faire penser à une intoxication par le sulfocyanure de mercure.

On a observé des empoisonnements dus à ce sulfocyanure, vendu comme jeu sous le nom de *serpent de Pharaon;* les accidents se rapprochent de ceux observés dans l'empoisonnement par le sublimé corrosif; les vapeurs qui se dégagent pendant la combustion du serpent de Pharaon sont mercurielles et très nuisibles.

Les sulfocyanures passant dans les urines, on devrait examiner celles-ci.

§ 5. — Recherche du phosphore.

Considérations générales. — Depuis un certain nombre d'années, le phosphore a acquis le premier rang parmi les corps toxiques auxquels ont recours les personnes peu instruites.

L'usage si répandu des allumettes phosphorées et l'emploi de la pâte phosphorée pour détruire les rats et autres animaux nuisibles ont mis dans la main des criminels un agent terrible et dont la recherche est parfois difficile.

Les empoisonnements par le phosphore peuvent aussi avoir pour cause souvent des suicides ou des accidents.

La pâte des allumettes, qui est souvent employée, a une composition variable et est colorée par des produits chimiques susceptibles de fournir des indices de cet empoisonnement.

La pâte bleue, colorée avec du bleu de Prusses, est au chlorate de potasse.

Les allumettes rouges sont au minium et au vermillon;

Les brunes, à l'oxyde puce de plomb.

La recherche du phosphore doit être entreprise aussi promptement que possible après l'autopsie, car, une fois oxydé, il échappe facilement aux investigations. Il peut être transformé en acides phosphoreux et hypophosphoreux et en sels correspondants, dont on peut constater la présence, de même que celle des phosphates. Mais on administre en médecine des hypophosphites qui passent à l'état de phosphites et de phosphates. On a proposé de doser l'acide phosphorique, mais il serait téméraire de conclure à un empoisonnement par le phosphore de ce qu'on aurait trouvé une quantité de phosphate plus grande que celle qui existe normalement dans les liquides ou les organes.

Lorsqu'un cadavre n'a pas été soumis à l'autopsie, on peut y retrouver du phosphore après quelques semaines; cela est très variable et dépend de circonstances difficiles à prévoir, mais qui ont eu pour effet de préserver le phosphore du contact de l'air.

Ainsi, par exemple, la conservation de la pâte phosphorée est très variable; si elle s'est desséchée à la surface, il s'est formé une couche protectrice qui empêche l'oxydation des portions sous-jacentes.

On n'attendra pas la mort pour rechercher le phosphore dans les vomissements, les excréments et faire l'examen des urines; après la mort, on soumettra à l'analyse le contenu de l'estomac et du tube digestif, le sang, le foie. Les parois

de l'estomac et du tube digestif doivent être examinées minutieusement à la loupe, pour y rechercher des restants de pâte phosphorique ou de têtes d'allumettes ; les membranes peuvent donner quelques lueurs dans l'obscurité. Les urines seraient fortement albumineuses.

Recherche toxicologique. — Cette recherche peut se faire de deux manières : 1° isoler le phosphore en nature et constater ses caractères physiques, son odeur, ses lueurs ; 2° constater ses produits d'oxydation autres que l'acide phosphorique, puis établir tous ses caractères chimiques.

Procédé de Mitscherlisch. — On connaît depuis 1855 cette méthode, fondée sur la propriété du phosphore de luire dans l'obscurité et de passer à la distillation avec la vapeur d'eau.

Les matières suspectes sont délayées avec de l'eau distillée de manière à en faire une bouillie claire, homogène, qu'on rend acide par l'acide tartrique et qu'on introduit dans un ballon préparé à cet effet de dimension voulue.

On dispose l'appareil d'après la figure ci-contre (fig. 4).

Le ballon communique avec un tube de 1 centimètre de diamètre, contenu dans un réfrigérant en verre où circule uncourant d'eau froide. On fait bouillir le liquide du ballon, de manière à entraîner le phosphore en vapeurs.

On voit alors, en opérant dans une chambre obscure, des lueurs phosphorescentes apparaître dans le tube du réfrigérant, surtout en haut ; ces lueurs vacillent dans le tube et sont quelques instants à franchir le réfrigérant en se condensant pour se rendre avec l'eau dans le récipient ; le liquide condensé reluit quand on l'agite dans l'obscurité ; il pourra renfermer des grains de phosphore lorsque les matières distillées en contenaient tant soit peu.

Mais, si les quantités de phosphore sont très minimes, son oxydation dans le tube réfrigérant peut faire qu'il n'y ait dans l'eau que de l'acide phosphoreux et qu'on ne voie aucune lueur ; nous allons voir plus loin comment on reconnaît ce phosphore oxydé.

Modification de Scheerer. — Pour remédier à cet inconvénient, Scheerer a recommandé d'opérer la distillation dans un courant de gaz acide carbonique, que l'on peut dévelop-

per en ajoutant des fragments de marbre dans la liqueur acide du ballon.

Il vaut mieux, dans ce cas, modifier l'appareil de Mitscherlich de la façon suivante.

Le ballon où se trouvent les matières est précédé d'un fla-

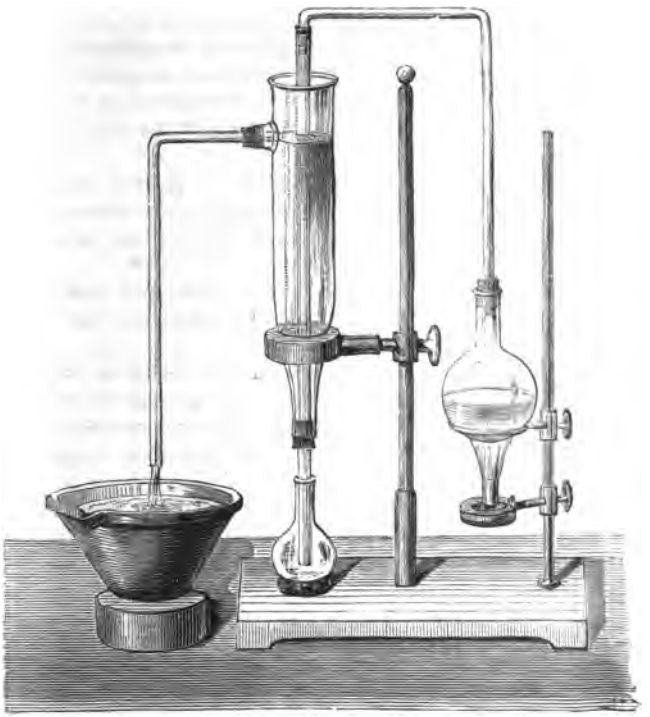


Fig. 4. — Recherche du phosphore.

con générateur d'acide carbonique et d'un second flacon laveur; on ne chauffe que lorsque l'appareil est rempli de gaz carbonique. On peut se servir d'un réfrigérant de Liebig, en verre, qui dirige les produits condensés dans un petit ballon récipient.

Ce procédé semble très rationnel ; mais on se prive ainsi du caractère si précieux de la phosphorescence dans le tube réfrigérant ; il est vrai que l'eau du récipient, qui a entraîné les traces de phosphore, doit reluire dans l'obscurité par l'agitation.

Le procédé de Mitscherlich est plus démonstratif, et on ne doit suivre la modification de Scheerer que lorsqu'on craint de ne trouver que de très petites quantités de phosphore, ou bien si l'on veut recueillir tout le phosphore en nature pour le doser. Cette méthode a permis de retrouver 0 gr. 000015 de phosphore dans 300 grammes de matière (de Vrij et van der Brug).

Méthode de Dussart et de Blondlot. — Il peut arriver, comme nous l'avons dit, que le phosphore soit transformé en totalité en acides phosphoreux et phosphorique par son oxydation pendant les opérations.

La présence de l'acide phosphorique n'est pas suffisamment caractéristique ; celle de l'acide phosphoreux est plus significative.

Cet acide est facile à reconnaître par sa réaction sur les sels d'argent et sur les sels de mercure, ainsi que par la *couleur verte* qu'il communique (ainsi que le phosphore libre) à la flamme de l'hydrogène, lorsqu'on l'introduit dans l'appareil de Marsh (Wœlher et Dusart).

Pour démontrer ce caractère, on se sert d'une disposition recommandée par Blondlot.

L'appareil (fig. 5) se compose d'un flacon à production de gaz hydrogène pur, dont une tubulure porte une allonge de capacité telle qu'elle puisse contenir presque tout le liquide du flacon ; l'autre tubulure donne issue au gaz par un tube qui communique avec un tube en U [1] renfermant dans la première branche de la ponce potassée et dans l'autre du chlorure de calcium ; ce tube est terminé par un bec à bout de platine relié à l'aide d'un caoutchouc pouvant être fermé par la pression d'une pince à vis.

1. Il y a avantage, dans ce cas, à se servir d'un tube en M renversée, tel qu'il est indiqué dans le *Cours de chimie générale* de M. Hétet, tome Ier, p. 146 (fig. 6).

Le flacon est chargé de zinc pur et d'eau et presque rempli ; on ajoute l'acide sulfurique pur et le gaz hydrogène se dégage.

Fig. 5. — Appareil de Blondlot.

La pince du tube de dégagement étant serrée, le gaz hydrogène, ne pouvant sortir, s'accumule dans le flacon et

Fig. 6. — Tube en M renversée de M. Hétet.

chasse le liquide dans l'allonge; le flacon étant plein de gaz, on desserre la vis et on laisse sortir le gaz, qui chasse

l'air des tubes; au bout de quelque temps, on enflamme l'hydrogène et on s'assure qu'il est pur.

Les premiers auteurs du procédé que nous décrivons introduisaient les matières dans le flacon à hydrogène; cette pratique avait plusieurs inconvénients graves; d'abord, elle rendait le liquide très écumeux, et des substances organiques entraînées empêchaient parfois la coloration de se produire avec netteté; ensuite les matières employées sont perdues pour un examen subséquent.

Le liquide obtenu dans l'appareil distillatoire est propre à l'essai, pourvu qu'il ne contienne ni alcool ni éther, qui empêcheraient également la coloration verte.

La meilleure manière d'opérer consiste à ajouter de l'azotate d'argent au liquide obtenu par distillation, afin de produire un précipité de phosphure d'argent.

Ce précipité, bien lavé, est introduit dans l'appareil à hydrogène pur, tel que nous l'avons décrit, et alors on voit la flamme de l'hydrogène colorée en *vert émeraude*, couleur qui est plus visible quand on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine blanche. De plus, on trouve sur la porcelaine des taches à reflet métallique prononcé, que l'on peut caractériser comme phosphore à l'aide des réactions chimiques que nous indiquerons plus loin.

La flamme verte de l'hydrogène phosphoré, examinée au spectroscope, fait voir deux raies vertes magnifiques, à peu près de même intensité, et une troisième plus faible, entre les deux premières et la raie du sodium.

Procédés de Lipowitz et de Taylor. — Les méthodes précédentes suffisent à tous les besoins et on n'emploie plus celles de Lipowitz ni de Taylor, que nous résumerons à titre historique.

Lipowitz recommande son procédé dans le cas où l'on ne peut produire les vapeurs phosphorescentes; il fait digérer es matières avec du soufre à 50 ou 60°; il y a formation de sulfure de phosphore. On isole le soufre, on le lave et on le soumet à l'action de l'air chaud; s'il a absorbé du phosphore, il devient lumineux dans l'obscurité; mouillé avec une solution d'azotate d'argent, il se recouvre d'un enduit vert noirâtre; enfin, traité par l'acide azotique fumant

il donne un liquide dans lequel on reconnait la présence de l'acide phosphorique.

Taylor cherche à isoler le phosphore à l'aide du sulfure de carbone, qui le dissout très facilement et en grande quantité (18 fois son poids).

On fait digérer les matières suspectes avec le sulfure de carbone; celui-ci, très dense, gagne le fond du vase, chargé de phosphore. On le décante, et on en fait évaporer un peu pour s'assurer qu'il laisse un résidu inflammable; quelques gouttes évaporées sur du papier buvard y mettent le feu si le papier est très sec et un peu chaud.

L'évaporation du sulfure de carbone abandonne tout le phosphore dissous; on peut le transformer en acide phosphorique, que l'on caractérise et que l'on dose même, s'il y a lieu.

Observations au procédé de Mitscherlich. — Dans ce procédé si délicat la phosphorescence peut manquer, malgré la présence du phosphore. Cette erreur se produit sous diverses influences; certaines matières et certains produits de putréfaction peuvent empêcher ou retarder la production des lueurs.

Si la masse qui se trouve dans le ballon contient de l'alcool, le phosphorescence ne se produira que lorsque tout l'alcool aura été distillé; il en serait de même pour l'éther.

L'essence de térébenthine a une action encore plus fâcheuse : elle empêche également la phosphorescence, mais d'une manière permanente.

Il ne faut pas, pour cela, interrompre la distillation; avec l'alcool ou l'éther, le phénomène lumineux pourra apparaitre plus tard, et en tout cas le phosphore et l'acide phosphoreux se retrouveront dans le liquide du récipient.

Les huiles grasses ne contrarient pas la production de la phosphorescence; aussi peut-on en ajouter dans le ballon pour empêcher le liquide de trop mousser.

Par suite de ce qui vient d'être exposé, il est avantageux de ne pas recueillir le produit distillé dans un seul récipient, mais de fractionner les liquides. Dans la première partie on pourra reconnaitre les corps volatils odorants, tels que

l'éther, l'alcool, le chloroforme ; inutile d'ajouter que c'est également là qu'il faudra rechercher l'acide prussique.

Transformations chimiques des produits obtenus. — Au fond du flacon ou du ballon servant à recueillir les produits de la distillation, on trouve des globules de phosphore ; une partie de ces globules doit être renfermée dans un petit tube avec un peu du liquide, pour être présenté à la justice comme *pièce de conviction.*

Dans le produit de la distillation se trouve de l'acide phosphoreux ; on évapore une partie du liquide à siccité, avec précaution et lentement ; l'acide phosphoreux trihydraté produit, au moment où il se décompose, un petit éclair qui se voit très bien dans l'obscurité.

Si l'on ajoute une solution concentrée de chlore au liquide en évaporation, on obtient une solution d'acide phosphorique, qui donne les réactions de cet acide.

On peut encore évaporer le liquide avec de l'acide azotique et un peu d'azotate, pour produire de l'acide phosphorique et un phosphate ; on dissout par l'eau distillée le produit obtenu et on exécute les réactions suivantes :

a. On a une solution molybdique préparée avec 1 partie d'acide molybdique dissous dans 4 parties d'ammoniaque et 15 parties d'acide azotique à 1,2. Cette solution, qui doit être limpide, étant contenue dans un tube à essai et chauffée à 40°, on y verse la liqueur phosphorique ; on voit alors se produire une coloration jaune, et bientôt il se sépare un précipité jaune citron (phosphomolybdate ammonique) qui est tout à fait caractéristique de l'acide phosphorique. Il faut se rappeler qu'il est nécessaire que la solution molybdique soit en grand excès (40 vol.) et ne verser par suite la liqueur phosphorique que goutte à goutte. De plus, quand il n'y a que des traces d'acide phosphorique, la couleur et le précipité ne se produisent pas immédiatement, mais parfois à la longue, après ébullition.

b. A une autre portion du liquide qu'on rend alcalin par de l'ammoniaque, on ajoute quelques gouttes de solution magnésienne très limpide (formée avec 1 partie de sulfate magnésique et 1 partie de chlorure ammonique dissous dans 8 parties d'eau et 4 parties d'ammoniaque) ; il se produit

un précipité blanc cristallin de *phosphate ammoniaco-magnésien*, qui est très caractéristique. Ce précipité, lavé, séché, et calciné, donne un résidu de pyrophosphate magnésique dont le poids permet de connaître la quantité de phosphore. Ce pyrophosphate contient, sur 100 parties, 27,93 de phosphore.

c. Nous avons dit plus haut que l'azotate d'argent était précipité en noir par un gaz ou une vapeur contenant des vapeurs de phosphore; il se fait du phosphure d'argent et de l'acide phosphorique.

Cette réaction peut servir à rechercher le phosphore et à le doser; c'est le procédé de Frésénius et Neubauer.

On opère avec l'appareil de Scheerer (voir page 30), et on ne chauffe le ballon que lorsque tout est plein d'acide carbonique, que l'on continue à faire passer jusqu'à la fin de la distillation. Le ballon récipient est tubulé et porte un tube recourbé plongeant dans une solution d'azotate d'argent qui se trouve précipité en noir par le phosphore entraîné. Une partie du phosphore est restée dans le ballon récipient, on le chauffe pour l'en chasser et le faire passer aussi dans la solution d'azotate d'argent.

On a ainsi du phosphure d'argent et une liqueur contenant de l'acide phosphorique provenant bien réellement du phosphore dégagé des matières premières.

Le mélange peut être complètement oxygéné par de l'eau régale; il y a précipité de chlorure d'argent que l'on sépare, et une solution d'acide phosphorique que l'on peut titrer à l'état de pyrophosphate magnésien, comme nous venons de le dire.

L'action des vapeurs de phosphore sur l'azotate d'argent peut servir d'essai préliminaire. A cet effet, les matières suspectes étant dans le ballon, on suspend à l'aide d'un bouchon, à son embouchure, deux bandelettes de papier imprégnées l'une d'azotate d'argent, l'autre d'une solution de plomb neutre ou alcaline. On chauffe doucement le ballon, et, si le papier à l'azotate d'argent n'est pas noirci, c'est qu'il n'y a pas de phosphore libre; si elle est noircie, il peut y avoir du phosphore, mais peut-être aussi du gaz sulfhydrique; dans ce dernier cas, le papier du plomb est également noirci.

S'il y avait doute dans cet essai, le papier à l'azotate d'argent qui a été noirci peut servir à constater le phosphore.

Si l'on s'est servi de papier Berzélius, on peut le traiter par de l'eau régale et chercher dans la solution la présence de l'acide phophorique.

Allumettes et pâtes au phosphore. — Il peut être très important, dans les cas de chimie légale, de déterminer si le phosphore a été ingéré sous forme d'allumettes, ou de pâte phosphorée ou d'une préparation pharmaceutique.

La pâte phosphorée est préparée dans certaines contrées avec des résidus, des tourteaux gras épuisés, de lin, de moutarde, des gruaux d'avoine, etc.

Les débris d'épiderme des semences, leur aspect, leur couleur, leur examen microscopique peuvent mettre sur la voie.

On peut retrouver des fragments de soufre des allumettes et même des morceaux de bois, ou des portions de petite bougie stéarique (des allumettes-bougies); il faut examiner avec soin tous ces résidus, de même qu'on ne doit pas négliger aussi de rechercher les sels ou oxydes métalliques qui entrent dans la pâte des allumettes.

On fera macérer les parties isolées mécaniquement avec de l'eau distillée tiède; le phosphore, s'il en reste, se reconnaitra à son odeur et à sa phosphorescence dans l'obscurité; les eaux de lavage contiennent les sels solubles que l'on caractérise par leurs réactions, connues de tous les chimistes.

Les corps insolubles sont reçus sur un filtre et traités par l'éther alcoolisé, qui enlève la cire, l'acide stéarique, les résines; par évaporation, il donne un résidu qui est examiné.

Les parties insolubles dans l'eau et dans l'éther sont à leur tour soumises aux essais chimiques propres à les faire reconnaitre : tels sont le minium, le vermillon, le sulfure d'antimoine, l'oxyde puce de plomb, le chromate de plomb, le peroxyde de manganèse; l'examen des parties insolubles à la loupe ou au microscope suffira souvent.

Le sulfure de carbone pourra servir à dissoudre le soufre.

Phosphures. — Les phosphures alcalins et le phosphure de

calcium ne peuvent guère être employés dans un but criminel, parce qu'ils sont très facilement décomposés par l'eau; on pourrait peut-être les donner en poudre dans un corps gras. Le phosphure de zinc, administré comme médicament, est très vénéneux. On n'en retrouverait pas facilement des traces; mais l'attention des personnes entourant la victime serait frappée par l'odeur caractéristique du gaz hydrogène phosphoré [que répandraient les éructations. Ce phénomène accompagne généralement les empoisonnements par le phosphore.

§ 6. — Gaz et vapeurs toxiques.

Les gaz et les vapeurs de certains composés très volatils, qui n'agissent en quelques sorte qu'à l'état gazeux, vont nous occuper dans ce chapitre.

Les gaz comme poisons ont une action propre et spéciale; en pénétrant l'organisme par les voies d'absorption, mais surtout par la respiration, ils produisent des effets très rapides et même parfois instantanés. Ils seraient certainement les plus redoutables des poisons, s'ils étaient faciles à manier et s'ils pouvaient être à la portée des malfaiteurs; car l'état gazeux est celui où les combinaisons s'effectuent le plus facilement, en raison de l'état de division de la matière, et, comme les poumons offrent une surface d'absorption énorme, le gaz toxique peut être mêlé au sang et détruire sa vitalité en modifiant sa composition. On sait que quelques millièmes de certains gaz suffisent pour vicier l'air et le rendre mortel.

Dans certaines circonstances, les médecins et les chimistes peuvent être appelés à déterminer par quels agents gazeux a eu lieu une asphyxie ou un empoisonnement.

Parmi les nombreux gaz connus des chimistes, il importe de distinguer ceux vraiment toxiques, des gaz ou vapeurs dont l'action se borne à prendre la place de l'air nécessaire à la vie et qui ne tuent que par asphyxie.

Le chimiste appelé à se prononcer sur une mort due à une absorption de gaz doit donc, s'il est possible, se mettre

en mesure de recueillir le milieu atmosphérique où a succombé la victime et de faire l'analyse du gaz délétère ou du mélange gazeux.

Le problème est donc d'ordre purement chimique et se résume dans l'analyse du gaz et des mélanges gazeux.

Pour mettre de l'ordre dans l'étude que nous allons faire de cette question, qui, disons-le, se présente rarement, nous diviserons les gaz en trois classes :

1° Gaz impropres à la respiration ou asphyxiants. Exemples :

Hydrogène,
Azote,
Protoxyde d'azote,
Carbures d'hydrogène.

2° Gaz irritants. Exemples :

Gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique,
Gaz fluorhydrique,
Gaz sulfureux,
Peroxyde d'azote (acide hypoazotique),
Chlore,
Brome,
Iode,
Gaz ammoniac.

3° Gaz délétères. Exemples :

Acide carbonique,
Oxyde de carbone,
Acide sulfhydrique (hydrogène sulfuré),
Phosphure d'hydrogène (hydrogène phosphoré),
Arséniure d'hydrogène (hydrogène arsénié),
Antimoniure d'hydrogène (hydrogène antimonié).

Appendice :

Air confiné (mélanges complexes),
Gaz d'éclairage (mélanges complexes).
Vapeurs délétères :
Aldéhyde, acroléine.
Sulfure de carbone.

Hydrogène. — Le plus léger de tous les gaz, brûlant avec une flamme pâle, mais très souvent jaunâtre ; mêlé à l'air ou à l'oxygène, il détone en s'enflammant et produit de l'eau.

L'hydrogène existe en très petite quantité dans l'air; il fait partie des gaz dégagés dans certaines fermentations.

Quoique non toxique, l'hydrogène peut causer des accidents graves; H. Davy et Fontana ont constaté que sa respiration prolongée n'est pas sans danger; le chimiste anglais Brittan a été victime d'un essai de respiration de ce gaz; il mourut en quelques heures pour en avoir inspiré une grande quantité.

Allen et Pepys ont vu des animaux auxquels on faisait respirer de l'hydrogène, même mêlé à l'oxygène, éprouver de l'engourdissement et tomber dans un sommeil profond.

Regnault a fait vivre des animaux dans une atmosphère contenant 53 à 76 0/0 d'hydrogène.

On peut donc considérer l'hydrogène comme un gaz anesthésique (?).

Azote. — Comme élément de l'air, l'azote ne peut être toxique; mais, comme impropre à la respiration et à la combustion il devient asphyxiant, si sa proportion normale dans l'air respirable se trouve accidentellement accrue. L'azote est neutre dans le phénomène; l'asphyxie est due à la diminution de l'oxygène.

Protoxyde d'azote. — Ce gaz, qui a, comme l'oxygène, une faculté comburante, s'en distingue par sa solubilité plus grande dans l'eau et l'alcool, parce qu'il n'est pas absorbable par le pyrogallate potassique et parce qu'il ne produit pas de gaz nitreux dans son contact avec le bioxyde d'azote.

Chauffé avec le phosphore ou le sulfure de baryum, le protoxyde d'azote laisse un volume d'azote égal au sien.

Ce gaz est employé comme anesthésique, et il peut causer des accidents s'il est absorbé en grande quantité, surtout s'il n'est pas très pur.

Il paraît probable que, dans l'acte de la respiration, le protoxyde d'azote se dédouble en oxygène et azote.

Hydrogènes carbonés gazeux. — L'*hydrogène protocarboné* (gaz des marais, grisou, formène) est certainement impropre à la respiration, comme tous les gaz combustibles; mais il n'est pas délétère, puisque les ouvriers qui le respirent dans les mines de houille n'en sont gênés que lorsqu'il est en trop grande quantité. Mais son mélange avec l'air, qui

détone par une flamme, cause ces affreux désastres que tout le monde connaît.

L'*hydrogène bicarboné* est dans le même cas; il n'est pas toxique, mais asphyxiant.

On peut en dire autant de tous les gaz hydrocarbonés: ils sont impropres à la respiration. De même les vapeurs d'hydrocarbures volatils sont asphyxiantes (essence de pétrole, naphte, benzine, pétroles divers).

Gaz chlorhydrique. — Ce gaz et ses congénères, les acides bromhydrique et iodhydrique, ne peuvent causer que des accidents; nous retrouverons plus loin la recherche de l'acide chlorhydrique, liquide corrosif. Il est très facile de distinguer ce gaz, mais ses caractères sont les mêmes que ceux de sa dissolution aqueuse, et nous n'y insistons pas; de même pour les deux autres, bromhydrique et iodhydrique.

Gaz fluorhydrique. — Ces vapeurs sont extrêmement corrosives et ont provoqué des accidents. Il est bien difficile et souvent impossible de retirer le toxique des parties attaquées; le traitement à l'eau distillée pure des parties atteintes pourrait peut-être corroder les vases de verre où l'on conserverait le liquide; cette solution pourrait dissoudre du cuivre ou de l'argent; elle précipiterait par les sels solubles de calcium et de baryum.

Si l'on avait une certaine quantité de ces précipités, calcique ou barytique, on les traiterait par l'acide sulfurique à chaud, pour dégager des vapeurs qui corroderaient le verre.

Les vapeurs de *fluorure de silicium* et de *fluorure de bore* sont également toxiques. Ces deux gaz fument à l'air et se décomposent par l'eau, le premier en acide *hydrofluosilicique* et en *silice* gélatineuse, le second en acide *hydrofluoborique* et en *acide borique*.

Le *fluorure de bore* est le plus corrosif; il a tellement d'avidité pour l'eau qu'il charbonne le papier.

Gaz acide sulfureux. — Il se produit en quantité notable dans un grand nombre de circonstances et peut donner lieu à des accidents graves du côté des organes respiratoires et produire l'asphyxie.

C'est généralement en brûlant du soufre, ou par le grillage des sulfures, qu'on produit ce gaz dans les arts et diverses industries (fabrication de l'acide sulfurique, soufrage des tonneaux, blanchiment des étoffes, assainissement des lazarets, des vaisseaux, des effets d'habillement, etc.).

Son odeur est caractéristique et suffocante ; il éteint les corps en combustion ; il empêche la respiration, absorbe l'oxygène et passe à l'état d'acide sulfurique.

L'action de l'acide sulfureux n'est très funeste que s'il est introduit dans les poumons et dans le sang. Respiré, il provoque la toux et l'éternument ; il cause une oppression très douloureuse, qui, si l'action n'est pas assez prolongée pour donner la mort, laisse cependant des accidents morbides, tels que des mouvements spasmodiques du larynx, une sorte d'asthme sec et convulsif.

Un animal plongé dans le gaz sulfureux périt en une minute.

S'il fallait caractériser l'acide sulfureux dans un cas d'empoisonnement, on se baserait sur son odeur et son action sur les papiers réactifs : à l'azotate mercureux, qui noircit ; à l'amidon ioduré, qui bleuit ; l'acide sulfureux décolore la solution de permanganate potassique.

Ce gaz étant absorbable par la potasse, le bioxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, on aurait dans le premier cas un sulfite qui, décomposé par l'acide sulfurique, donnerait des vapeurs agissant comme nous venons de le dire ; dans les autres cas, il se serait produit des sulfates faciles à caractériser.

Dans un mélange gazeux, on l'absorbe par de petites balles de bioxyde de plomb ou d'acide phosphorique vitreux.

Bioxyde et peroxyde d'azote (gaz nitreux). — Le *bioxyde d'azote* est un gaz incolore qui n'est pas vénéneux par lui-même ; mais, dès qu'il a le contact de l'air et par conséquent des voies respiratoires qui en contiennent, il se transforme en acide hypo-azotique ou gaz nitreux. C'est donc ce dernier gaz qui produit les accidents si graves, souvent observés, et qui ont déterminé la mort.

Le gaz nitreux se produit et se dégage dans un grand

nombre de réactions chimiques et d'opérations industrielles ; tels sont : le décapage des métaux par l'acide azotique, la préparation de l'azotate mercureux pour le feutrage des chapeaux, dans les chambres de plomb où se fabrique l'acide sulfurique ; la préparation de la nitro-benzine, de l'acide picrique et des agents explosifs modernes (fulmi-coton, nitro-glycérine, etc.).

Un certain nombre d'empoisonnements ont été observés et se produisent chaque jour sur les ouvriers employés à ces préparations, où l'acide azotique joue le principal rôle. En résumé, dans l'action de l'acide azotique sur les métaux et sur les matières organiques, il se dégage toujours plus ou moins de vapeurs nitreuses, très délétères.

Cet empoisonnement est caractérisé par une marche insidieuse des symptômes et par les altérations remarquables du sang.

Les vomissements et les selles sont colorés en jaune, ainsi que les expectorations, ce qu'on attribue à la formation d'acide xanthoprotéique ; c'est comme si le patient avait absorbé de l'acide azotique, et il s'en forme en effet, par l'oxydation des vapeurs nitreuses absorbées et leur décomposition par l'eau. La recherche chimique consisterait donc à retrouver cet acide, ainsi que les azotites et azotates qui auraient pu se former. Nous traiterons plus loin de l'empoisonnement par l'acide azotique.

Chlore, brome, iode. — Ces trois métalloïdes sont très toxiques lorsqu'ils sont à l'état de liberté ou dans des combinaisons facilement décomposables même par les acides les plus faibles : telles sont les hypochlorites de chaux (poudre de Tennant), de soude (liqueur de Labarraque), de potasse (eau de Javelle), qui agissent comme le chlore.

Le **chlore** peut être inspiré et causer des accidents mortels dans les fabriques d'eau chlorée et d'hypochlorites, dans les ateliers de blanchiment ou d'enlevage, dans les fabriques de papiers, dans des appartements désinfectés, etc.

L'intoxication par le chlore est presque toujours accidentelle ; les chimistes en ont été souvent victimes ; quelques-uns sont morts (Pelletier en France, Roë à Dublin) ; d'autres ont éprouvé des symptômes d'une gravité variable.

Les composés chimiques qui se forment par l'action du chlore sur les tissus organisés sont mal connus; mais on sait que ce puissant élément chimique enlève de l'hydrogène aux matières organiques pour former de l'acide chlorhydrique, et que, en outre, il agit subsidiairement comme agent d'oxydation, et qu'il transforme et détruit les matières organiques.

Quel que soit son mode d'action, le chlore agit avec une telle rapidité qu'il se métamorphose très vite; il passe à l'état de chlorure, éliminé par le sang et les urines.

Cependant, lorsque la quantité inspirée est forte, son passage à l'état de chlorure ne s'effectue pas facilement, puisqu'à l'ouverture du crâne du chimiste Roë, de Dublin, on a pu sentir une forte odeur de chlore.

Cette odeur sentie à l'ouverture du crâne, ou celle qu'on pourrait percevoir en expulsant le gaz contenu dans les voies respiratoires, enfin cette même odeur dans l'atmosphère, et les effets de la victime, pourraient suffire à faire connaître la cause d'intoxication sans avoir recours aux réactions chimiques caractéristiques.

Recherche toxicologique du chlore. — Le dosage des chlorures résultant de sa transformation ne peut conduire à aucun résultat. Les organes respiratoires, les expectorations, les matières vomies doivent être interrogés. Les gaz peuvent être retirés des poumons, par l'introduction dans la trachée d'une sonde qu'on fera communiquer avec un aspirateur; on interposerait sur le trajet du gaz une solution très étendue de sulfate d'indigo qui serait décolorée, ou une solution d'iodure amidonné qui se colorerait en bleu.

Si l'aspirateur est en verre et contient de l'eau distillée, on peut y faire passer directement soit le gaz des voies respiratoires, soit l'air de la chambre ou de l'atelier; cette eau donnera les réactions indiquées et de plus précipitera la solution d'azotate d'argent en blanc caillebotté, de chlorure d'argent devenant violet à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

Les matières vomies ou expectorées seront traitées par l'eau distillée, puis filtrées, et le liquide essayé par les réactifs du chlore.

Si l'empoisonnement avait été causé par des hypochlorites, on devrait rechercher les bases (chaux, potasse, soude) pour les caractériser. Les hypochlorites, lorsqu'ils sont ingérés, agissent de deux manières, comme composés chlorés et comme matières alcalines caustiques (voir plus loin, chap. VII, l'empoisonnnement par ces dernières substances).

Brome. — Ce liquide rouge brun, répand des vapeurs de même couleur, qui sont très irritantes; leur odeur rappelle celle du chlore et de l'acide hypoazotique (vapeurs rutilantes).

Le brome, ayant été employé pour la daguerréotypie et la photographie, a pu causer des accidents et a même été l'agent d'un suicide signalé par Smell.

On l'emploie en médecine, mais ce sont surtout les chimistes qui sont exposés aux effets de ses vapeurs inspirées ou de sa causticité sur les tissus, car le brome jaunit et désorganise la peau ; l'action sur les muqueuses est encore plus marquée.

Les vapeurs de brome agissent comme le chlore sur l'économie, et les effets sont complètement analogues.

Les doses de brome capables d'amener la mort ne sont pas bien déterminées ; dans le seul cas connu d'intoxication mortelle par le brome liquide, le patient, qui en avait avalé environ 30 grammes, mourut après sept heures de maladie.

Le brome, comme le chlore, n'est absorbé qu'après sa transformation en acide bromhydrique et en bromure ; l'urine et les sécrétions des glandes le rendent à l'état de bromure de potassium, de sodium et de magnésium.

Il est plus facile de reconnaître ce corps dans l'économie que le chlore, puisqu'il n'y existe pas à l'état normal; il faut seulement être sûr que le bromure trouvé n'a pas été introduit comme médicament.

Pour la recherche du brome, on distille les matières suspectes ; il se dégagera ou non des vapeurs de brome ; le plus souvent il ne s'en formera pas, le corps du délit étant tout entier à l'état de bromure, on ajoutera alors aux matières une liqueur formée d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique concentré, on distillera de nouveau pour

obtenir cette fois des vapeurs de brome. Le produit volatil sera condensé dans un récipient fortement refroidi ; le liquide sera d'un brun orangé, s'il renferme beaucoup de brome ; il décolorera la solution d'indigo et le tournesol. Il pourra ne renfermer que du chlorure de brome, si les matières traitées renferment des chlorures, ce qui est le cas général.

On peut doser le brome à l'état de bromure d'argent; on peut aussi en garder comme pièce de conviction, soit libre, soit dissous dans l'éther ou le sulfure de carbone ou le chloroforme, en le conservant dans des tubes scellés.

Réactions chimiques à établir. — Le liquide distillé est neutralisé par la potasse ou la soude, évaporé et calciné; le résidu, dissous dans l'eau pure, est divisé en deux portions.

1° Dans une partie, on verse goutte à goutte de l'eau chlorée, il se produira une coloration jaune ou orangée. Si l'on a mis du chloroforme ou du sulfure de carbone, ces liquides dissolvent et enlèvent à la liqueur le brome mis à nu par le chlore. En agitant de temps en temps et ajoutant avec précaution l'eau de chlore étendue, on arrive juste à décomposer tout le bromure et à concentrer le brome dans l'un des dissolvants employés.

D'après Frésénius, le chloroforme permet de reconnaitre le brome dans 10 centimètres cubes d'une solution au 1/20000; le sulfure de carbone, plus sensible, décèle 1/30000. Il faut éviter avec soin un excès de chlore, qui ferait disparaitre la coloration.

2° Dans la deuxième partie, neutralisée par l'acide azotique, évaporée à sec et redissoute, on verse de l'azotate d'argent. Le précipité blanc jaunâtre, traité par l'eau chlorée, comme ci-dessus, abandonne le brome. On peut remplacer le sel d'argent par l'azotate mercureux; le précipité, jaune, insoluble dans l'acide azotique, serait soluble dans l'eau chlorée en liqueur brun jaunâtre.

Le *chlorure de brome*, employé en photographie, est un liquide jaune rougeâtre qui émet des vapeurs rouges; il est plus soluble dans l'eau que le brome; la potasse le transforme en chlorure très soluble et en bromate peu soluble. Ce bromate calciné donne un bromure qui est soluble, et

avec cette solution on peut reproduire les réactions indiquées plus haut.

Iode. — Ce corps peut causer des accidents ou être employé dans des tentatives de suicide.

Les parties du corps touchées par l'iode ou ses solutions sont colorées en brun rougeâtre; les lèvres et les mains présentent souvent ces taches, qui persistent quelque temps, mais disparaissent au bout de quelques heures.

Les matières vomies sont également colorées en brun jaunâtre; on peut y reconnaître des points bleus, dus à la présence de matières amylacées (pain, etc.).

Il est bien difficile d'être asphyxié par les vapeurs d'iode, qui agiraient comme celles de brome, mais moins vite et moins activement, vu la condensation plus facile de ces vapeurs.

Si un empoisonnement aigu par l'iode a causé la mort, on trouve les muqueuses colorées en partie, d'autres dénudées et remplacées par des indurations dont le bord est coloré en rouge brun.

L'iode contenu en nature dans le tube digestif se transforme rapidement en acide iodhydrique et en iodure; c'est sous cette dernière forme qu'il est absorbé et qu'on le retrouve dans toutes les humeurs de l'économie. La recherche de l'iode dans les organes glandulaires, comme le foie, le pancréas, les reins, etc., est parfaitement justifiée.

La recherche de l'iode n'offre pas plus de difficultés que celle du brome, car il est très rare et même douteux qu'il s'en trouve à l'état normal dans le corps humain.

Les vomissements et le contenu du tube digestif peuvent être soumis à la distillation, comme nous l'avons dit pour le brome. S'il se volatilise de l'iode, on le reconnaît à la belle couleur violette de ses vapeurs, caractère qui peut manquer s'il y en a peu dans beaucoup d'air et de vapeur d'eau; mais un papier amidonné humide sera toujours bleui par leur action.

Lorsque la distillation simple échoue, il faut la recommencer, comme pour le brome, avec un mélange de bichromate et d'acide sulfurique. Pour faire cette réaction avec succès, il est bon d'opérer sur le résidu sec de la destruction

des matières organiques par la potasse en fusion et à la température la plus ménagée dans un creuset couvert.

On a recommandé un autre procédé, qui consiste à faire déflagrer les matières avec un azotate alcalin; le résidu est calciné avec du charbon pour transformer l'iodate en iodure; mais, en opérant ainsi on s'expose à perdre une partie du corps cherché.

On avait aussi songé à isoler l'iode libre en agitant les matières avec du chloroforme ou du sulfure de carbone, qui dissolvent l'iode en se colorant en violet; ce procédé ne réussit bien qu'avec des substances desséchées.

Les taches brunes que l'iode communique à la peau, aux vêtements, etc., disparaissent facilement par des lotions avec une eau alcaline, et la liqueur fournit les réactions de l'iode.

Caractères chimiques à établir. — Lors de la distillation décrite plus haut, l'iode mis en liberté se volatilise; on peut le trouver en petites paillettes sur les parois des différentes parties de l'appareil; on peut aussi en avoir au fond du liquide condensé dans le récipient.

Ce liquide colore en *violet* le *sulfure de carbone* et en *bleu* l'*empois d'amidon*. Ces réactions caractéristiques pourraient faire défaut si les chlorures contenus dans les produits traités avaient dégagé assez de chlore pour que tout l'iode fût transformé en chlorure d'iode. Dans ce cas, on ajouterait de la potasse jusqu'à décoloration du liquide pour transformer le chlorure d'iode en iodate et en chlorure. L'iodate calciné et dissous, on opérera comme nous l'avons dit pour le brome.

La solution contenant un iodure sera soumise aux réactifs suivants. 1° L'eau chlorée, l'acide azotique, le chlorure ferrique, sépareront de l'iode soluble dans le chloroforme ou le sulfure de carbone. 2° La liqueur alcaline neutralisée par l'acide azotique étendu donnera :

Par l'azotate d'argent, un précipité jaune ;

Par l'acétate de plomb et l'azotate de thallium, un précipité jaune brillant ;

Par l'azotate mercureux, un précipité vert;

Par le chlorure mercurique, un précipité rouge;

Par les sels cuivreux, un précipité lilas.

La recherche de l'iode dans l'urine, comme celle du brome, ne doit se faire que dans le résidu de la calcination ménagée, avec la potasse, de l'extrait d'urine.

Lorsqu'il y a mélange de chlorure et de bromure avec l'iodure, il faut que la solution neutralisée par l'acide azotique soit précipitée par une quantité insuffisante d'azotate d'argent. L'iodure est précipité avec peu de chlorure, que l'ammoniaque peut enlever, car l'iodure d'argent y est très peu soluble. On peut encore calciner le sel avec du carbonate de soude : il se forme de l'iodure de sodium, qu'on décompose pour mettre l'iode en liberté et le caractériser. On a aussi proposé de séparer l'iodure du chlorure par un sel de palladium dans les solutions étendues; l'iodure de palladium, très insoluble, apparaît en précipité noir qui peut servir au titrage de l'iode; ce sel, desséché à 80°, contient 70,43 d'iode, et, calciné, il laisse un résidu de palladium, 100 de palladium correspond à 238,10 d'iode.

Recherche des iodures. — Les procédés indiqués peuvent s'appliquer naturellement à la recherche des iodures, mais principalement de ceux solubles, qu'on peut isoler par la digestion des matières avec de l'eau distillée ou avec de l'alcool.

Quant aux iodures des métaux toxiques, leur étude rentre dans celle du métal qu'ils renferment, et il n'y a pas à s'en occuper ici.

Parmi les *préparations iodées* qui peuvent agir comme l'iode, nous trouvons :

1° L'*iodure d'amidon*, très facile à reconnaître comme iode et comme amidon;

2° Le *chlorure d'iode*, employé en photographie, en solution rouge brun; les alcalis le transforment en iodate et chlorure; en ajoutant de l'acide sulfureux à une solution d'iodate, on met de l'iode en liberté;

3° Le *bromure d'iode*, facile à reconnaître à l'aide des moyens indiqués déjà; avec la potasse, on aurait un bromure et un iodate;

4° L'*iodure de soufre*, d'aspect graphitoïde, qui dégage des vapeurs d'iode à la température ordinaire et est si peu stable

qu'on peut l'envisager comme un simple mélange d'iode et de soufre;

5° L'*iodoforme* se rattache à l'histoire toxicologique de l'iode, car il peut à certaines doses, au dessus de 0 gr. 50, produire des accidents graves et même la mort. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les solutions alcalines; mais il se dissout très bien dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les huiles.

Les solutions d'iodoforme sont très sensibles à l'action de la lumière, qui les colore en rouge violet intense.

L'insolubilité de l'iodoforme permettra de l'isoler du contenu de l'estomac; il est volatil en présence de la vapeur d'eau, ce qui fait qu'on pourrait l'obtenir dans la recherche des corps volatils.

L'iodoforme est en paillettes nacrées jaune de soufre et d'une odeur safranée; il fond à 120° et se volatilise en partie sans décomposition; l'autre partie donne de l'acide iodhydrique et des vapeurs d'iode, corps faciles à reconnaitre.

Gaz ammoniac (alcali volatil). — Ce gaz incolore, a une odeur vive et pénétrante, qui suffoque ceux qui en respirent des quantités même minimes; il peut causer la mort rapidement, par asphyxie, ou plus tard par sa causticité et les désordres qu'il produit.

La solubilité de ce gaz dans l'eau est énorme (670 volumes); cette solution, connue sous le nom d'ammoniaque liquide, perd son gaz au contact de l'air, et d'autant plus que la température est plus haute.

L'ammoniaque liquide est excessivement caustique et peut agir de deux manières, comme liquide corrosif et comme gaz irritant et asphyxiant.

Les caractères chimiques étant les mêmes, la recherche ou plutôt la constatation de l'empoisonnement se fait par les mêmes moyens.

Dans plusieurs circonstances, des vapeurs d'ammoniaque (ou de carbonate d'ammoniaque) peuvent être causes d'accidents. Il s'en dégage parfois beaucoup des égouts et des fosses d'aisances, des magasins renfermant de grandes quantités de guano, des appareils à purification du gaz d'éclairage, des urines putréfiées, etc.

Les chimistes, dans leurs laboratoires, peuvent être exposés à des inhalations de gaz ammoniac, produisant une intoxication plus ou moins grave.

Opérations et réactions chimiques. — Si l'empoisonnement est dû à l'inhalation seule du gaz ammoniac, le chimiste se contentera de démontrer que l'atmosphère où s'est trouvée la victime contenait beaucoup d'ammoniaque.

On pourrait en faire un dosage approximatif, en faisant passer un volume déterminé d'air dans une solution titrée d'acide sulfurique à 49 grammes d'acide concentré à 66°, pour un litre d'eau distillée. Le titrage se fera avant et après le passage des gaz, à l'aide d'une solution de soude caustique pure à 40 grammes par litre. De cette façon, les liquides se neutralisent complètement à volumes égaux ; la différence des deux titres multipliée par 0 gr. 017 donne la quantité d'ammoniaque (AzH^3) absorbée par l'acide sulfurique et qui existait dans le volume d'air sur lequel on a opéré.

Dans le cas où la mort par inhalation serait arrivée très vite, l'expert pourrait rechercher le gaz dans les poumons, en aspirant l'air de ces organes à l'aide d'une sonde communiquant avec un appareil aspirateur ; sur le trajet serait placée naturellement la solution titrée d'acide sulfurique, devant être traversée par le courant gazeux.

Le plus souvent, les empoisonnements sont dus à l'ingestion de la solution de gaz ammoniac fréquemment employée dans les arts sous le nom d'alcali volatil.

L'action de l'ammoniaque ressemble à celle des alcalis fixes ; on retrouve, de même, une réaction fortement alcaline, une inflammation des muqueuses qui peut aller jusqu'à la perforation, une coloration plus claire et une grande diffluence du sang. L'hémoglobine devient jaune, jaune brunâtre et enfin vert brunâtre; les raies d'absorption (voir planche 24) disparaissent petit à petit.

La volatilité de l'ammoniaque et son odeur si vive facilitent les recherches dans les matières soumises à l'examen.

On distillera les liquides et les matières suspectes, après les avoir délayées avec de l'alcool. Le liquide distillé sera

alcalin, on le neutralisera avec précaution par de l'acide sulfurique dilué, puis on fera évaporer à sec, mais non calciner.

Le résidu salin sera insoluble dans l'alcool pur et servira aux réactions chimiques qui caractérisent les sels ammoniacaux.

Sous l'influence des alcalis fixes (potasse, soude, chaux), il se fait un dégagement de gaz ammoniac, reconnaissable à son odeur, aux fumées blanches qu'il répand au contact d'une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique, à la coloration *bleue* qu'il communique au papier rouge de tournesol, à la coloration en *brun* du papier jaune de curcuma, à la coloration en *noir* du papier à l'azotate mercureux.

L'ammoniaque libre colore en *violet* la solution récente de campêche ou de bois de Sainte-Marthe.

L'ammoniaque libre ou combinée donne avec le *réactif de Nessler* (iodo-mercurate de potassium) un précipité rouge brun de iodure de tétramercurammonium très insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines ; cette réaction est très sensible.

Les vapeurs ammoniacales étant condensées dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on obtient par évaporation bien conduite un résidu de chlorure ammonique, insoluble dans l'alcool absolu. La solution aqueuse de ce résidu est précipitée par le chlorure platinique ; on obtient par évaporation du chlorure double de platine et d'ammonium, très peu soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, ce qui permet un dosage par pesée ; 100 p. renferment 7,61 d'ammoniaque.

Le liquide distillé peut encore être essayé par le chlorure mercurique qu'il précipite en blanc.

Dans la recherche de l'ammoniaque, il vaut mieux faire usage de soude ou de chaux que de potasse, et les distillations doivent être poussées assez loin, car les dernières portions ne se volatilisent que difficilement ; à l'aide d'un des papiers réactifs indiqués, on s'assurera de la marche de l'opération.

Les réactions obtenues avec les produits de la distillation n'ont de valeur qu'autant que les matières suspectes n'ont

pas subi un commencement de putréfaction, et que, d'un autre côté, on a pris soin d'opérer de façon à empêcher la réaction des bases alcalines fixes sur les principes azotés naturels de l'économie.

Cependant une partie de l'ammoniaque peut se combiner aux acides de l'économie et se trouve à l'état de sels, que l'alcali fixe ajouté aux matières, décompose ; pour éviter l'action des alcalis fixes sur les corps albuminoïdes, il faut

Fig. 7.

opérer avec des liqueurs étendues et additionnées de leur volume d'alcool à 90°, comme nous l'avons dit plus haut.

On peut encore mélanger les matières avec le double de leur volume d'un lait de chaux et placer le tout sous une cloche renfermant un vase contenant de l'acide sulfurique titré (fig. 7). On se sert aussi, avec avantage de l'appareil de Schlœsing (fig. 8).

Les *dérivés ammoniacaux*, comme quelques *amines*, sont des poisons du même ordre ; nous en parlerons à l'occasion de la recherche des alcaloïdes volatils.

Gaz acide carbonique CO^2. — Parmi les gaz délétères, c'est l'acide carbonique qui l'est le moins, et beaucoup d'auteurs hésitent à le considérer autrement que comme asphyxiant par privation de l'oxygène dont il tient la place. Théoriquement, cela devrait être, car CO^2 étant saturé d'oxygène et étant incapable de combinaison avec les éléments du sang, qui en renferme toujours beaucoup, ne paraît pas devoir être nuisible.

Cependant il est constaté que des animaux peuvent mourir dans des atmosphères où l'oxygène est même au-dessus

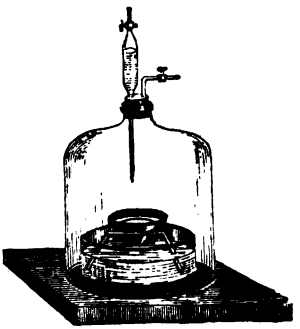


Fig. 8. — Appareil de Schlœsing pour doser l'ammoniaque.

de la quantité normale, quand il y a un excès d'acide carbonique remplaçant une partie de l'azote.

Claude Bernard rendait compte de cette anomalie en disant qu'il y a échange, dans la respiration, entre l'air exhalé et l'air inspiré, mais que cet échange ne peut bien se faire qu'entre des gaz différents ; l'acide carbonique inspiré empêche la sortie de celui du sang veineux, et l'animal périt asphyxié, quoique plongé dans une atmosphère assez riche en oxygène.

L'opinion que ce gaz serait simplement irrespirable ne peut plus être soutenue depuis les expériences de Paul Bert.

Les causes d'accumulation de gaz carbonique dans l'air plus ou moins confiné sont très multipliées.

S'il n'existe qu'en très faible quantité dans l'atmosphère, 4 à 6 dix millièmes, il se trouve en proportion plus ou moins forte dans certaines localités, ou sous des influences particulières.

En effet, la proportion normale de ce gaz augmente notablement dans les endroits mal aérés et les localités contenant beaucoup de matières organiques qui s'oxydent (germination de blé, malteries) ou qui fermentent (fabrication du vin, de la bière, du cidre, etc.). Les produits gazeux des corps en combustion pour le chauffage et l'éclairage en produisent de grandes quantités, en même temps que de l'oxyde de carbone. Les fours à chaux en lancent dans l'atmosphère de grandes masses, ce qui peut être funeste pour le voisinage.

Enfin il s'en dégage de certaines dépressions du sol, dans des grottes, des vallées, des cratères de volcans éteints ; plusieurs eaux minérales gazeuses en renferment et en dégagent constamment à l'air.

L'air expiré des voies pulmonaires renferme 4 0/0 de ce gaz, ce qui fait qu'un air confiné devient promptement mortel.

L'agglomération d'un grand nombre d'êtres humains dans un espace relativement restreint détermine une absorption d'oxygène et son remplacement par le gaz carbonique.

Recherches et réactions. — La recherche d'un excès d'acide carbonique dans le sang ne pourrait fournir aucune indication certaine. On doit se borner à déterminer, par l'analyse de l'air où le patient était plongé, s'il y a eu grand excès de ce gaz. On a prétendu que les globules du sang intoxiqué par l'acide carbonique prenaient une coloration rouge cerise ; cette altération est bien difficile à constater.

Les caractères de ce gaz sont bien connus des chimistes ; rappelons seulement les propriétés essentielles à connaître pour la recherche et le dosage du gaz acide carbonique.

Il est soluble dans l'eau, qui en dissout son volume à la température ordinaire, soit :

A 0°	1,797
A 15°	1,002
A 20°	0,901

La pression augmente la solubilité ; le gaz est trois fois plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ; ces solutions rougissent le tournesol.

Les alcalis, l'eau de chaux et l'eau de baryte absorbent l'acide carbonique ; ces deux derniers forment des carbonates *neutres* très insolubles ; mais leurs bicarbonates sont solubles ; d'autre part les carbonates neutres solubles précitent également les solutions aqueuses de chaux et de baryte.

Lorsque l'atmosphère à analyser renferme beaucoup de gaz carbonique (15 à 20 0/0), on peut recueillir le gaz

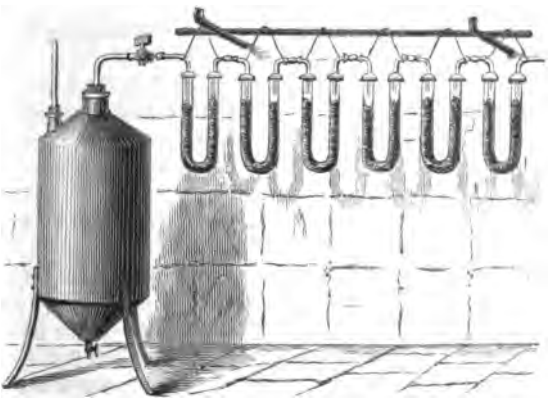


Fig. 9.

sous une cloche graduée et sur le mercure ; on mesure le volume et on absorbe par la potasse ; la diminution de volume, après quelque temps de contact, indique approximativement le volume du gaz absorbable.

Le dosage pondéral est plus rigoureux ; pour cela, on fait passer un volume déterminé d'air desséché dans des tubes à potasse préalablement tarés ; l'air doit passer lentement pour assurer l'absorption ; la nouvelle pesée des tubes à potasse donne une augmentation de poids qui indique le poids de gaz carbonique contenu dans le volume d'air qui a traversé l'appareil (fig. 9).

On calcule le volume à 0°, en tenant compte du poids d'un litre de CO^2 = 1gr 966 à 0° et 0 m. 76.

Thénard dosait l'acide carbonique dans l'air en le faisant passer dans une solution de baryte; le carbonate barytique insoluble était recueilli, lavé, séché et pesé. 100 p. de ce carbonate correspondent à 22,36 de CO^2.

Pettenkofer emploie une méthode volumétrique; il agite un volume mesuré d'air avec un volume déterminé de solution titrée d'hydrate barytique; on sépare le précipité et on dose la baryte non précipitée par une liqueur titrée d'acide oxalique. La différence des deux titres indique la baryte combinée et par suite le poids d'acide carbonique, le carbonate barytique étant formé de : acide carbonique 22,36 et oxyde barytique 77,64 p. 0/0.

On peut laisser reposer le liquide du flacon pour obtenir le dépôt de carbonate barytique et une solution limpide surnageante; à l'aide d'une pipette jaugée, on puise un volume connu de cette solution de baryte et on titre par l'acide oxalique.

Mais le premier procédé, le titrage pondéral à l'aide de l'aspirateur, nous paraît préférable.

Oxyde de carbone (CO). — Ce gaz est un des plus toxiques et produit des empoisonnements fréquents, parfois accidentels, mais souvent volontaires. Dans notre pays, on se suicide par les vapeurs de charbon, manière facile et peu coûteuse de se donner la mort, recherchée aussi par suite de ce préjugé que ce genre de mort ne fait pas souffrir.

Le charbon brûle bien à l'air en donnant de l'acide carbonique et toujours un peu d'oxyde de carbone; mais, si la combustion est incomplète, si le charbon est en excès, la proportion de ce dernier gaz augmente.

Si, par exemple, sur un réchaud ou un fourneau allumé on place du charbon noir, l'acide carbonique formé d'abord se trouve réduit par le charbon en oxyde de carbone $CO^2 + C = 2CO$. Aussi voit-on souvent changer la flamme rouge en une flamme bleue, qui est celle de l'oxyde de carbone et qui se transforme alors en acide carbonique. Mais il peut arriver que le gaz ne brûle pas et qu'il se répande dans l'atmosphère, qu'il rend toxique.

L'oxyde de carbone absorbé par le poumon pénètre dans le sang et se fixe sur les globules, en déplaçant un volume égal d'oxygène, et y reste fixé même quelque temps après la mort.

Caractères chimiques et recherches de l'oxyde de carbone. — Ce gaz brûle avec flamme bleue, en produisant de l'acide carbonique; il en est de même si l'on enflamme un mélange de ce gaz et d'oxygène $CO + O = CO^2$; il y a détonation. Il est peu soluble dans l'eau, 3,29 0/0; plus dans l'alcool, 20,4 0/0.

Les gaz produits par la combustion du charbon, ont une composition très-variable; d'après Leblanc le rapport des deux gaz CO et CO^2 serait comme 1 : 8; Orfila avait trouvé 1 : 20; Eulenberg admet 1 : 10.

Recherche dans le sang. — Eulenberg prétend enlever au sang intoxiqué une partie de l'oxyde de carbone par un courant d'air ou d'oxygène; si l'on interpose sur le trajet du gaz déplacé une solution de chlorure de palladium, il se fait un précipité noir et soyeux, comme avec le gaz oxyde de carbone pur.

Le sang des animaux empoisonnés par l'oxyde de carbone se reconnaît à sa couleur plus claire et même rosée; la mousse du sang est violette (Hoppe-Seyler) ou cinabre (Eulenberg), et cette couleur persiste assez longtemps.

Le sang très dilué, examiné au spectroscope, présente les deux raies normales, qui ne changent pas sous l'influence des agents réducteurs, tandis qu'il en est autrement pour le sang pur, où l'on voit disparaître les deux raies et l'intervalle qui les séparait devenir plus foncé (bande de Stockes; voyez planche 24-2).

D'après Eulenberg le sang intoxiqué conserve très longtemps ses propriétés optiques; il les a vus persister dans du sang desséché et conservé pendant plusieurs semaines. Il donne, quand on le chauffe, un coagulum qui, au lieu d'être brun, est rouge brique.

Le sang défibriné et mêlé avec le double de son volume de solution de potasse à 1,3 de densité donne une masse coagulée dont la couleur varie du rouge minium au rouge cinabre; le sang normal traité de même se prend en masse

noire gélatineuse, qui en couches minces est d'un brun verdâtre.

La solution potassique se colore en rouge carmin par l'addition de chlorure de calcium, et en rouge clair avec les chlorures d'ammonium, de sodium, de baryum, de plomb, d'étain; le sublimé corrosif donne une teinte fleur de pêcher.

Draggendorff a constaté qu'on peut remplacer avec avantage, dans ces réactions, tous les chlorures par l'acétate plombique; les différences de couleurs entre le sang normal et le sang intoxiqué sont plus tranchées.

Recherche dans l'air. — La réaction de l'oxyde de carbone avec le chlorure de palladium permet de le retrouver dans l'air, puisque l'azote, l'oxygène et l'acide carbonique ne précipitent pas ce réactif; mais il ne faut pas qu'il y ait en même temps de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré. Pour prévenir cette cause d'erreur, on fait passer d'abord le gaz dans des appareils laveurs à acide sulfurique, puis à l'acétate de plomb; après quoi, on le dirige dans la solution de chlorure de palladium.

On peut faire le dosage volumétrique ou pondéral; pour apprécier le volume, on fait l'analyse eudiométrique de l'air par absorption : 1° la potasse absorbe l'acide carbonique, 2° le pyrogallate l'oxygène, 3° le chlorure cuivreux l'oxyde de carbone. (Voir plus loin, analyse des gaz.)

Après absorption de l'acide carbonique, le gaz restant peut être mélangé d'oxygène; on fait détoner et on détermine la nouvelle proportion d'acide carbonique produit.

On peut encore, soit avec l'air, soit avec le gaz retiré du sang, agir autrement; le gaz doit passer à travers des tubes absorbant l'eau et l'acide carbonique, puis dans un tube à analyse organique contenant de l'oxyde de cuivre.

L'oxyde de carbone est transformé en acide carbonique, que l'on dose comme nous l'avons dit plus haut, page 57. Du poids de l'acide carbonique obtenu on déduit l'oxyde de carbone, sachant que 11 d'acide carbonique correspond à 7 d'oxyde de carbone.

Acide sulfhydrique (hydrogène sulfuré SH^2). — A l'état gazeux, et à l'état de solution, il exhale une odeur repous-

sante, d'œufs pourris, que tout le monde connait. Il est soluble dans 3 parties d'eau; il brûle avec flamme bleue et produit de l'eau et du gaz sulfureux.

C'est un des gaz qui se produisent le plus facilement dans la nature; il est un des produits constants de la décomposition des matières organiques sulfurées, d'où son dégagement si abondant dans les fosses d'aisance; dans certains marécages où des sulfates sont décomposés par les matières organiques; il existe à l'état de liberté dans certaines eaux minérales; dans plusieurs opérations industrielles, il se produit des dégagements de gaz sulfhydrique.

A l'état gazeux, plus ou moins pur, il a donné lieu à des accidents souvent mortels.

Il est toxique en très faible quantité; s'il est respiré pur, il peut causer la mort instantanément.

Comme pour l'oxyde de carbone, l'intoxication est produite par l'action du gaz sulfhydrique sur les globules; le sang devient bleu noirâtre, et, dilué au 50e, il parait noir verdâtre; les globules sont déchiquetés.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans du sang défibriné ou dans une solution d'hémoglobine, ces liquides prennent une coloration foncée et ils donnent un spectre particulier (voir planche 24-3) qui présente trois bandes d'absorption, deux normales et la troisième correspondant à la bande de Stockes, moins prononcée que les deux autres et pouvant disparaitre par l'action d'un courant d'oxygène dans le liquide.

Ces observations d'Eulenberg auront-elles une application pratique dans les recherches des empoisonnements par le gaz sulfhydrique?

Recherches chimiques. — a. *Dans le sang.* — Elle doit se faire aussitôt après la mort, car la putréfaction produit des quantités variables de gaz sulfhydrique.

Le sang recueilli, on y ferait passer un courant de gaz inerte, comme l'hydrogène pur, qu'on dirigerait ensuite dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux ou de sulfate de cadmium.

b. *Dans l'air.* — L'odeur caractéristique du gaz dénote sa présence; les métaux sont noircis, mais surtout les papiers

réactifs : à l'acétate de plomb, qui devient noir; à la solution ammoniacale de nitroprussiate alcalin, bleu violet; ceux trempés dans la solution arsénieuse et cadmique, se colorent en jaune.

A l'aide d'un aspirateur on peut faire passer l'air dans une de ces solutions et obtenir des précipités colorés comme ci-dessus.

On peut même doser l'hydrogène sulfuré par la méthode de Mohr : on fait passer l'air lentement, bulle à bulle, dans une solution de soude pure titrée, placée dans un petit flacon où l'on en met 20 centimètres cubes; ce flacon est suivi d'un second. Dans le premier, on ajoute une solution titrée d'arsénite de soude, et dans le second, qui sert d'indicateur, on en met 10 centimètres cubes.

Quand on a fait passer un volume déterminé d'air chargé de gaz sulfhydrique, on acidule les liquides des flacons avec de l'acide chlorhydrique, et il se produit un précipité jaune de sulfure d'arsenic s'il y a eu de l'hydrogène sulfuré absorbé. Par filtration, on recueille le sulfure, et dans la liqueur limpide on dose l'acide arsénieux qui reste; on savait la quantité qui existait dans le volume de solution employée, la différence donne la quantité décomposée et par suite l'hydrogène sulfuré.

Chaque centimètre cube de solution arsénieuse correspond à 0,00255 d'acide sulfhydrique; connaissant le poids on a le volume, car un litre de ce gaz pèse 1 gr. 53.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* existe souvent en même temps que le gaz sulfhydrique dans l'atmosphère des fosses d'aisance. C'est un poison violent, qui agit comme acide sulfhydrique et comme ammoniaque.

Ces vapeurs réunies, gaz sulfhydrique et sulfhydrate ammonique, constituent ce qu'on a nommé le *méphitisme sulfuré* des fosses d'aisance; on le caractérise comme nous venons de le dire.

Dans d'autres cas, l'odeur qui se dégage est tout ammoniacale, et on constate une forte proportion d'azote, de gaz acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque.

C'est encore là un milieu éminemment délétère, qu'on désigne sous le nom de *méphitisme azoté*. Ces gaz et vapeurs

éteignent les bougies et offrent des réactions alcalines, excepté quand l'acide carbonique domine, ce qui est rare. L'air dégagé des fosses, dans ce cas, contient 88 à 94 d'azote; ce sont ces deux genres de méphitisme qui causent les symptômes d'intoxication si fréquents et vulgairement exprimés par le mot de *plomb* des vidangeurs.

Les *égouts* peuvent aussi contenir une atmosphère irrespirable et toxique.

On y a trouvé un excès d'azote et d'acide carbonique, avec diminution d'oxygène; en outre, il peut y avoir de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate et du carbonate d'ammoniaque.

Les *tombeaux* et les *caveaux mortuaires* des cimetières sont dans le même cas que les égouts; peut-être y trouve-t-on en plus de l'hydrogène phosphoré et des composés ammoniacaux, aminés.

L'acide sélénhydrique (SeH^2). — Ce gaz est l'homologue du gaz sulfhydrique ; son odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré, s'il est étendu d'air; on a comparé son odeur à celle des choux pourris. Ce gaz brûle en laissant un dépôt rouge de sélénium très divisé.

Lorsqu'il est respiré, il irrite fortement les muqueuses ; on sent dans les fosses nasales une douleur brûlante accompagnée de picotements ; les yeux s'injectent, l'odorat disparaît.

Il survient une toux violente et convulsive, du larmoiement et des maux de tête qui persistent longtemps.

Ce gaz ne doit donc être manié qu'avec les plus grands ménagements; les chimistes doivent prendre de grandes précautions dans sa préparation et celle de tous les composés séléniés.

L'acide sélénhydrique se comporte avec le sang comme l'acide sulfhydrique ; à l'examen spectroscopique, le sang intoxiqué donne les mêmes images.

Arséniure d'hydrogène (AsH^3) (hydrogène arsénié). — Ce gaz est un des plus vénéneux ; car, à très faible dose, il détermine la mort. Le chimiste Gehlen périt en 1815, après plusieurs jours de maladie, pour avoir respiré quelques bulles d'hydrogène arsénié, pendant sa préparation.

Même lorsqu'il est mélangé à beaucoup d'air, il détermine des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements et des syncopes.

En pénétrant dans les voies respiratoires, il agit plus activement que les autres composés arsenicaux; il produit en quelques heures l'œdème arsenical, qui est un des symptômes de l'empoisonnement lent par l'arsenic.

Dans ces empoisonnements qui ne sont qu'accidentels, c'est l'arsenic qui est l'agent toxique (voir plus loin, chapitre VI, la recherche de l'arsenic).

Phosphure d'hydrogène (PhH^3) (hydrogène phosphoré). — En traitant (ch. III, § 5) de la recherche du phosphore, nous avons parlé de ce gaz, qui paraît même s'engendrer dans l'économie lors des empoisonnements par le phosphore.

Les symptômes de l'empoisonnement par l'hydogène phosphoré sont les mêmes que ceux causés par le phosphore, mais plus rapides. Le phosphore comme l'arsenic, ainsi dilué et présenté en grande surface au sang, empêche l'hématose en s'emparant de l'oxygène; de plus, ces gaz sont asphyxiants.

Antimoniure d'hydrogène (SbH^3) (hydrogène antimonié). — Ce gaz, qui à haute dose est asphyxiant, comme ses homologues dont nous venons de parler, a une action délétère moins énergique et est bien moins vénéneux, en raison de la nature de sa base.

Appendice aux gaz. — a. *Air confiné.* — Nous en avons déjà dit quelques mots à propos de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

On sait par les expériences de Paul Bert que, à la pression normale, dans l'air ordinaire confiné, l'acide carbonique ne joue presqu'aucun rôle; l'effet dépend presque exclusivement de la disparition de l'oxygène.

Cette cause cependant est loin d'être la seule; l'air expiré renferme en outre une grande quantité de matières volatiles, d'une odeur variable suivant l'âge, le sexe, l'état normal ou pathologique.

On y trouve des gaz étrangers, émanés de l'organisme, tels que les gaz intestinaux délétères par l'acide sulfhydrique, et même des matières organiques en suspension, (vapeur animalisée d'Orfila), corpuscules contagieux, spores de bactéries, etc., etc.

Il est bien difficile de déterminer la nature exacte et surtout de doser, ces matières organiques de l'air dont l'existence se manifeste seulement par une odeur repoussante.

Les fleurs et les fruits accumulés en grand nombre dans un espace mal aéré y altèrent rapidement l'atmosphère, non seulement par absorption d'oxygène et accumulation d'acide carbonique, mais par les émanations de substances volatiles, telle que essences, aldéhydes, éthers divers, plus ou moins mesthésiques et asphyxiants.

Il en est de même de toutes les matières végétales ou anilales qui consomment de l'oxygène, par un phénomène de ombustion lente, en même temps qu'elles exhalent des peurs qui leur sont propres.

A bord des navires, cet effet est très marqué ; là, un grand mbre d'hommes se trouve accumulé dans des espaces oits, au milieu de matériaux les plus variés, d'origine nérale, végétale et animale.

es effluves miasmatiques de la cale et de la sentine, les eurs animalisées, les matières grasses et goudronneuses une grande part au méphitisme de cet air confiné. s y trouvons en outre l'accumulation d'une grande se de charbon et de houille, qui peuvent dégager incesnent de l'hydrogène carboné et de l'acide carbonique, être même du gaz sulfhydrique et de l'oxyde de car- — Enfin l'air des machines est chargé des produits ls des matières grasses surchauffées, tels que des s gras volatils, et des aldéhydes diverses, surtout léine.

on joint à toutes ces causes de méphitisme la producuvent très forte de gaz sulfhydrique par l'action des es organiques sur les sulfates de l'eau de mer, on ıe si ce milieu n'était fortement ventilé, il serait dans ıditions de l'air confiné le plus délétère.

ı serait de même dans les salles des hôpitaux, où, en le l'acide carbonique, des gaz sulfhydrique et ammo-ς, il y a une foule d'effluves miasmatiques, propres à rer la pourriture d'hôpital et les affections de nature e.

ɜ rappelle les expériences de Dumas et Péclet, qui

furent presque suffoqués en respirant les gaz expulsés par les cheminées d'appel de l'air d'une salle contenant une assemblée nombreuse. Un lapin, exposé à une bouche d'appel de la salle du Corps législatif, fut bientôt asphyxié, non par l'acide carbonique et le défaut d'oxygène, mais par les miasmes dégagés de la salle de cette grande assemblée.

Recherche chimique. — S'il est toujours possible, par les procédés ordinaires, de reconnaître et même de doser les différents gaz contenus dans un air confiné, il n'en est pas de même pour les autres matières, qui peuvent, outre des vapeurs de certains composés chimiques, être formées de germes végétaux et animaux.

On pourrait peut-être en déterminer quelques-uns, en suivant la méthode de Pasteur. On ferait passer l'air, sur des bourres de fulmi-coton, qui retiendraient les matières organiques ou organisées parmi lesquelles on a trouvé et reconnu au microscope des spores des mucédinées et des œufs d'infusoires ; on y trouverait aussi des poussières de matières amylacées et de matières minérales.

b. Le *gaz d'éclairage*, par sa combustion dans un espace où l'air se renouvelle mal, peut à lui seul déterminer les mauvaises conditions d'un air confiné ; mais, en outre, les fuites des tuyaux et des appareils causent des accidents d'asphyxie, qui ont parfois coûté la vie à des familles entières (M. Tourdes).

Le gaz d'éclairage non purifié contient pour 100 :

Hydrogène protocarboné	72
Hydrogène bicarboné	8
Oxyde de carbone	13
Acide carbonique	4
Gaz sulfhydrique	2

plus : hydrogène, azote, vapeurs de sulfure de carbone.

Après l'épuration, d'après Berthelot :

Hydrogène protocarboné	35,00
Hydrogène	45,80
Oxyde de carbone	6,60

Hydrogène bicarboné et homologues, vapeurs de benzine	6,40
Azote	2,50
Acide carbonique	3,70

Le gaz provenant de la distillation des schistes d'Igonay, ar le procédé de Sellique, étudié par Wurtz et Tourdes, a)nné pour 100 volumes :

Hydrogène protocarboné	22,5
Hydrogène	31,0
Oxyde de carbone	21,9
Azote	14,0
Acide carbonique	4,6

: gaz qu'on prépare à Bayreuth par la distillation des ma- s résineuses renferme jusqu'à 62 0/0 d'*oxyde de carbone*. l gaz bien épuré ne doit contenir que des traces d'acide)nique, de gaz sulfhydrique et de sulfure de carbone. ernier se produit surtout avec des houilles pyriteuses. les gaz qui constituent ce mélange complexe sont as- ants; le gaz sulfhydrique et surtout l'oxyde de carbone oxiques, comme nous le savons.

recherche de l'intoxication par le gaz d'éclairage se omme celle de l'oxyde de carbone, en soumettant le ux réactions indiquées plus haut et à l'examen spec-)ique.

ement, dans ce cas, on ne peut se servir du sel de um, qui est également réduit par les hydrocarbures.)ert a besoin de connaître dans quelle proportion le clairage peut être mortel.

)deur plus ou moins prononcée est un avertissement e; suivant Tourdes, cette odeur est très intense ce gaz est mélangé à l'air dans la proportion de 1/11; caractéristique à 1/150, appréciable à 1/400 et 1/750; elle est douteuse à 1/1000.

fois, comme l'atmosphère ne devient mortelle) de son volume de gaz d'éclairage et que l'odeur caractéristique à 1/150, on peut souvent éviter les s en se soustrayant à un milieu qui exhale cette

odeur connue de tout le monde et due aux hydrocarbures dont le gaz n'est jamais complètement débarrassé.

Aussi un gaz tout à fait inodore serait-il beaucoup plus dangereux.

Analyse des gaz.

Pour recueillir et analyser les mélanges de gaz, comme le gaz d'éclairage par exemple, nous renvoyons aux ouvrages de chimie (voir le *Cours de chimie générale* de F. Hétet, tome Ier, pages 587 et suivantes); mais nous conseillons également de faire usage du système de M. Orsat, qui peut fournir très rapidement, des résultats suffisamment rapprochés (la figure 10 représente l'appareil Orsat, construit et modifié par M. Salleron).

L'appareil se compose de trois organes distincts : 1° un aspirateur du gaz servant à mesurer son volume au début de l'expérience et après son absorption par chaque réactif; 2° une série de trois laboratoires dans lesquels s'effectue l'absorption de chaque gaz par un réactif particulier; 3° un soufflet qui a pour objet de purger le tuyau qui met en communication l'appareil avec la source gazeuse.

Ces trois organes sont reliés entre eux au moyen de tubes et de robinets, comme le représente la figure. G est un flacon du système de M. Sainte-Claire Deville, contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, pour qu'elle ne puisse dissoudre l'acide carbonique.

Ce flacon communique avec le mesureur M à l'aide d'un tube en caoutchouc L; le tube gradué qui sert de mesureur est renfermé dans un manchon de verre rempli d'eau à une température constante; son extrémité supérieure est reliée à un tube horizontal en étain TT', portant un robinet à trois voies R et trois tubulures verticales munies de robinets *i*, *j*, *k*; ces tubulures se raccordent avec les laboratoires en verre A, B, C, dont les prolongements inférieurs plongent dans les liquides des flacons D, E, F. Tous les joints de l'appareil sont rendus hermétiques au moyen de raccords ou stuffing-box; les flacons sont fermés par des bouchons de caoutchouc.

Les laboratoires A et B renferment un grand nombre de tubes de verre qui sont mouillés par les dissolutions, afin de multiplier les surfaces d'absorption ; le laboratoire C contient un rouleau de toile de cuivre rouge qui maintient la solution de chlorure de cuivre et d'ammoniaque et la régénère.

L'appareil est mis en communication avec l'espace con-

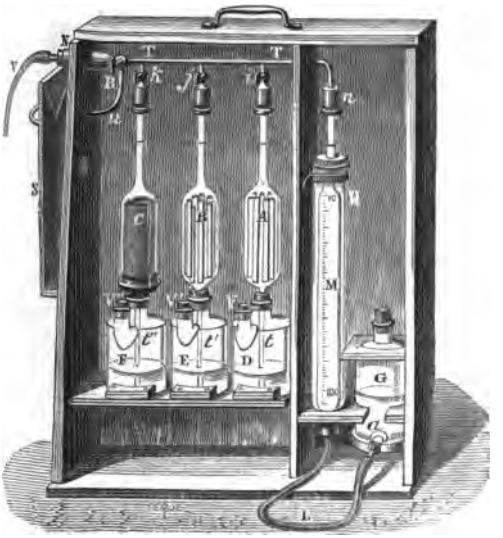


Fig. 10. — Appareil pour l'analyse des gaz.

tenant les gaz à analyser, par l'intermédiaire d'un caoutchouc V, fixé à l'extrémité du tube d'étain. soufflet S, disposé sur la paroi de la boîte et com-nt avec le tube d'étain par la tubulure du robinet t d'aspirer les gaz ou de les faire arriver dans le .

Maintenant comment on procède à une analyse : Le étant ouvert, on élève l'aspirateur G pour remplir ur M et chasser l'air qui s'y trouve ; on ferme alors ts *i*, *j*, R, et l'on ouvre le robinet *k*. En abaissant

alors le flacon aspirateur, on produit le vide dans le laboratoire C, qui se remplit du liquide contenu dans le flacon F. Le niveau du liquide doit être amené jusqu'à trait de repère, et alors on ferme le robinet *k*.

En manœuvrant comme ci-dessus pour les laboratoires B et A, on en chasse l'air et on les remplit des liquides de leur flacon respectif E et D; on ferme successivement les robinets *j* et *i*.

Cela fait, on rouvre le robinet R, on chasse l'air du mesureur, puis on tourne le robinet R dans la position qui fait communiquer le soufflet avec le tube V. En faisant fonctionner le soufflet, on aspire les gaz contenus dans le tube V, que l'on purge ainsi de l'air ou des gaz d'une opération précédente. Après quelques instants, on est certain que le conduit V est rempli par les gaz à analyser; on trouve alors le robinet R pour faire communiquer les tubes V et T et isoler le soufflet.

Par la manœuvre de l'aspirateur, on fait arriver 100 volumes de gaz dans le mesureur et on ferme le robinet R.

Il n'y a plus qu'à faire agir les réactifs absorbants; on ouvre le robinet *i*, et on chasse le gaz du mesureur dans le laboratoire A, qui renferme une lessive de soude; l'acide carbonique est absorbé.

On ramène le gaz restant dans le mesureur, par le jeu de l'aspirateur, et on ferme le robinet *i*.

On mesure, avec les précautions voulues, la diminution de volume, qui indique le gaz carbonique absorbé par la soude.

Le robinet *j* étant ouvert alors, on pousse le gaz dans le laboratoire B, qui renferme une solution de pyrogallate de potasse; l'oxygène est absorbé, et pour en déterminer le volume on ramène le gaz dans le mesureur.

Enfin on répète les mêmes manipulations dans le laboratoire C, qui est rempli de protochlorure de cuivre ammoniacal, ce qui donne de la même manière le volume de l'oxyde de carbone.

S'il reste du gaz après ces trois absorptions, son volume représente l'azote, qui ne pouvait être retenu par aucun des réactifs précédents.

Dans le cas du gaz d'éclairage et autres circonstances, le

résidu gazeux de la dernière absorption peut contenir des gaz hydrogénés qui seraient comptés comme azote. Cela n'aurait pas grand inconvénient au point de vue toxicologique, mais l'analyse manquerait en cela d'exactitude. Pour y remédier M. Orsat a ajouté un tube, avec spirale de platine intérieure, faisant fonction d'endiomètre et pouvant brûler (lorsqu'on l'amène à l'incandescence par un courant électrique) les gaz combustibles en présence d'oxygène ajouté.

C'est à l'acide de cet appareil que l'on fait maintenant les analyses dans les usines à gaz et dans une foule d'industrie.

Nous avons dit que des vapeurs de sulfure de carbone existaient parfois dans le gaz d'éclairage; elles ont leur effet toxique. Nous terminerons ce qui a rapport aux gaz et vapeurs toxiques, par l'étude rapide de ce composé.

Sulfure de carbone S^2C. — Les propriétés dissolvantes si remarquables de ce composé le mettent entre les mains des ouvriers, et si sa mauvaise odeur repoussante rend difficiles les empoisonnements criminels, au moins peut-il être cause d'accidents ou un moyen de suicide, quoique ce soit peu probable. En revanche, le sulfure de carbone intéresse au plus haut point l'hygiène; ses vapeurs sont anesthésiques et peuvent causer des accidents mortels.

Le sulfure de carbone est un liquide très mobile et réfringent, à odeur de choux pourris, plus dense que l'eau; densité = 1,27, très volatil et bouillant à 47°.

Il est très inflammable et brûle avec une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux et du gaz carbonique, qui tous deux sont toxiques. Les vapeurs mêlées à l'air détonent en fournissant les mêmes produits.

Insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone est soluble dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures; il dissout l'iode en se colorant en violet.

Le sulfure de carbone est très dangereux pour ceux qui le respirent souvent et longtemps; il détermine une sorte d'empoisonnement chronique, caractérisé par des vertiges et des vomissements, l'affaiblissement de la vue et des fonctions génitales, parfois le délire et la folie. Aussi a-t-on soin de bien ventiler les ateliers où l'on emploie le sulfure de carbone; sa densité de vapeur étant supérieure à celle

de l'air, on pratique la ventilation par le haut, de manière à empêcher les vapeurs de s'élever et à les lancer au dehors par les parties basses des établissements.

L'action asphyxiante de ses vapeurs l'ont fait employer à la destruction des petits animaux nuisibles, par exemple pour la conservation des grains et semences.

Ingéré dans les voies digestives, le sulfure de carbone y produirait des désordres tels (en vertu même de ses propriétés dissolvantes) que la vie serait très compromise.

Recherches chimiques. — Dans le cas de mort par le sulfure de carbone ingéré, il faudrait distiller les matières de l'estomac au bain-marie, comme nous l'avons déjà indiqué, et constater, dans le produit obtenu, l'odeur particulière et les caractères spéciaux du sulfure de carbone. La solution alcoolique se colore en noir par l'acétate de plomb. Les solutions éthérées de triéthylphosphine donnent naissance à un précipité rouge cristallin; cette réaction a été mise à profit pour rechercher la présence des vapeurs du sulfure de carbone dans l'atmosphère des fabriques qui s'en servent.

Si l'on fait passer dans un tube chauffé à 150° au moins un mélange de vapeur d'eau et de sulfure de carbone, on obtient un mélange de gaz carbonique et d'acide sulfhydrique; ce dernier a des caractères connus faciles à établir.

CHAPITRE IV

ALCALOIDES. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

tudierai dans ce chapitre des composés organiques, 'alement azotés et à propriétés basiques plus ou moins ıncées, ce qui leur a fait donner ce nom d'*alcaloïdes*.
ne m'occuperai pas de leur constitution, qui peut se rter au type des ammoniaques composées, dont plu- sont aussi des poisons du même genre que l'am- que déjà étudiée (page 51).
ıe ferai pas leur étude chimique, qui se trouve dans vrages de chimie pure (voir *Manuel de chimie orga-* le F. Hétet). Je me placerai au point de vue exclusif alyse toxicologique, et je n'indiquerai que les faits ues caractéristiques des principaux de ces composés.
'occuperai également ici de certains corps neutres, ɔtés, qui agissent sur l'organisme à la manière des es, et qu'on recherche par les mêmes procédés dans ères soumises à l'expertise : telles sont la *digitaline*, oxine et plusieurs *glucosides*.
dans le groupe de combinaisons dont nous parlons encontrent les poisons les plus énergiques; des doses bles suffisent souvent pour amener une mort très Leur action sur l'organisme n'a rien de commun; ent tantôt sur un organe, tantôt sur un autre; aussi, n'a aucune donnée préalable, doit-on les recher- ıs tous les organes.

Les indications fournies par le médecin sont ici très précieuses pour la justice et aussi pour le chimiste, car l'effet physiologique du poison a parfois plus de valeur que les réactions chimiques.

Mais l'autopsie ne révèle généralement aucun symptôme pouvant fournir une présomption pour tel ou tel toxique.

On doit donc rechercher les alcaloïdes et leurs homologues dans le tube digestif, dans les vomissements et les fèces, dans le sang, le foie, la rate, les reins, les urines et même dans le cerveau. Si la mort a été prompte, il a pu rester du poison dans l'estomac; mais, s'il est écoulé quelque temps, le toxique a été absorbé et a pu être éliminé plus ou moins, ou s'être localisé dans tel ou tel organe.

L'examen des urines ne doit jamais être négligé; l'analyse du sang a d'autant plus d'importance que le poison n'a pas toujours été administré par la bouche, et que la méthode sous-cutanée, si généralisée aujourd'hui, peut être employée dans un but criminel.

On avait cru que la putréfaction faisait disparaître les alcaloïdes et que la recherche en était presque impossible longtemps après la mort; il y en a, sans doute, qui se décomposent assez vite, mais le plus grand nombre possèdent un pouvoir considérable de résistance à la fermentation.

Les empoisonnements par les alcaloïdes, surtout en Europe, ont été assez rares, à cause de la difficulté pour le public de se procurer ces composés ou leurs sels. On a employé plus souvent les extraits de plantes qui les renferment, ou ces plantes elles-mêmes, surtout dans les contrées chaudes. C'est ici que l'expert pharmacien et chimiste trouve à faire l'application des connaissances en histoire naturelle qu'il lui faut posséder.

En effet des débris végétaux, qui résistent plus longtemps à la décomposition, peuvent être reconnus à l'œil, ou à la loupe, sur différents points du tube intestinal.

La noix vomique se reconnaît à ses poils caractéristiques et à son tissu corné; les semences de belladone, de datura, à leurs formes, etc., etc.

La présence de l'acide méconique indiquera l'opium ; le safran fera soupçonner le laudanum.

Nous ne pouvons insister sur ces détails ; il importe que la sagacité de l'expert soit en éveil, pour ne pas négliger ces indices accessoires qui peuvent mettre sur la voie.

§ 1. — Méthode générale de recherche des alcaloïdes.

Pour se prononcer avec quelque certitude dans un cas l'empoisonnement par un alcaloïde, il faut que ce corps soit retiré des matières suspectes dans un état de pureté uffisant pour que les réactions caractéristiques se produi- ent avec une grande netteté.

La solution de ce problème est souvent difficile, parce que toxique est presque toujours administré en très faible antité et s'est diffusé dans toute l'économie ; pour l'isoler me grande masse de matières étrangères, il faut beau- p de soins et de précautions, surtout se garder d'em- yer des réactifs capables de le modifier ou de le détruire. st pour cela qu'il ne faut pas appliquer une chaleur ée, ni faire usage d'acides concentrés, qui détruisent les ières organiques.

s alcaloïdes sont volatils ou fixes, liquides ou solides, phes ou cristallisables ; le plus grand nombre est inso- le ou peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans r, l'alcool ordinaire pur, l'alcool amylique, le chloro- , la benzine, l'essence de pétrole.

sels d'alcaloïdes à acides minéraux et surtout organi- sont généralement solubles dans l'eau, et dans l'alcool ; insolubles dans l'éther et autres dissolvants neutres. me tous les sels, ils sont décomposés par les alcalis puissants et par l'ammoniaque souvent ; alors les dis- ts des alcaloïdes précipités les enlèvent au liquide, à u d'exceptions près.

rsement, les liqueurs acides enlevent l'alcaloïde aux ns éthérées, chloroformiques et autres, et ces dis- s retiendront souvent dans ce cas, une grande partie tières colorantes, grasses et autres substances étran- qui entraveraient la purification des alcaloïdes.

iste un certain nombre de méthodes, qui reposent plication des données que nous venons de résumer.

Le meilleur procédé de recherche toxicologique des alcaloïdes nous semble être celui de M. Stas, auquel on a tenté d'apporter, sans beaucoup d'avantages, des modifications qui ne changent en rien la marche générale. Voici ce procédé :

Les matières organiques soumises à l'analyse sont d'abord divisées, puis additionnées de deux volumes d'alcool aussi concentré que possible et à 90° au moins, auquel on ajoute 1 à 2 grammes d'acide tartrique ou plus, de façon à obtenir un liquide franchement acide.

On fait digérer le mélange à la température de 70°-75° pendant quelque temps ; on décante le liquide, et on exprime la masse, qu'on retraite par de nouvel alcool acidulé pour l'épuiser.

Les liquides alcooliques, étant refroidis, sont filtrés sur un filtre de papier blanc Berzélius, mouillé à l'eau distillée ; on les introduit dans un appareil distillatoire chauffé à 35°-40° et traversé par un courant d'air sec.

Lorsque la majeure partie de l'alcool a distillé, on laisse refroidir et on filtre encore sur un papier mouillé.

A ce moment, on peut agiter le liquide acide avec de l'éther, si l'on recherche la *colchicine* ou la *digitaline;* en même temps, on enlève le reste des corps gras et résineux qui pourraient entraver la suite des opérations.

Le liquide filtré est évaporé à sec dans le vide, ou sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Le résidu est traité par l'alcool absolu, qui dissout bien les sels d'alcaloïdes. Ce nouveau liquide filtré est évaporé comme précédemment et dissous dans une petite quantité d'eau, puis décomposé par le bicarbonate de sodium jusqu'à cessation d'effervescence ; alors on agite avec 4 volumes d'éther, et après repos on décante la couche surnageante d'éther pour la faire évaporer spontanément.

Le nouveau résidu renferme l'alcaloïde ; on note son aspect, s'il est liquide ou solide, inodore ou odorant, ce qui guide pour la conduite ultérieure des opérations.

1° *Résidu liquide, huileux.* — Il peut avoir une odeur piquante, rappelant celle des bases volatiles. Dans ce cas, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes de solution concentrée de soude, et on épuise par l'éther.

Les liqueurs éthérées, séparées et claires, sont agitées avec de l'eau acidulée faiblement par l'acide sulfurique, qui enlève à l'éther l'alcaloïde.

La solution sulfurique traitée par la soude caustique et agitée avec de l'éther abandonne à ce dissolvant le produit cherché, qui s'obtient par évaporation spontanée dans une capsule de porcelaine. On isole ainsi la *nicotine*, la *conicine*, l'*aniline* et ses homologues, qu'on soumet à l'examen des réactifs.

2° *Résidu solide.* — On renouvelle le traitement par de la

Fig. 11. — Cloche à dessication par l'acide sulfurique.

soude et de l'éther; le liquide éthéré est évaporé promptement : il donne un résidu quelquefois laiteux et alcalin ; on le redissout dans un peu d'alcool, et on cherche à le faire cristalliser par l'évaporation spontanée. On ne réussit pas toujours : des corps étrangers peuvent empêcher la cristallisation; on reprend alors par l'eau acidulée sulfurique, qui laisse souvent un résidu poisseux. Le liquide, évaporé dans le vide ou sous une cloche avec de l'acide concentré pour absorber les vapeurs (fig. 11), donne un nouveau résidu duquel on sépare l'alcaloïde par addition de carbonate sodique ou

potassique très pur. On traite enfin par l'alcool absolu, et la solution abandonne l'alcaloïde cristallisé ou amorphe, mais assez pur pour être soumis à l'action des réactifs.

On voit que la méthode de Stas permet d'isoler un grand nombre d'alcaloïdes dans un assez grand état de pureté. On y a fait diverses critiques, fondées sur ce que tous les tartrates ne sont pas bien solubles dans l'alcool ; que l'éther ne dissout pas également bien tous les alcaloïdes, et que le même est soluble ou insoluble selon qu'il est amorphe ou cristallisé (morphine).

On a cherché à tourner ces difficultés en employant d'autres dissolvants; ainsi, pour la morphine cristallisée, insoluble dans l'éther, on a proposé l'acétate d'éthyle, qui d'ailleurs peut dissoudre presque tous les alcaloïdes et ne convient que dans un petit nombre de cas. On a recommandé le chloroforme, puis la benzine, l'alcool amylique ; mais il n'y a pas un dissolvant qui convienne à tous les cas, et en général le procédé de Stas est encore le meilleur et se prête à tous les perfectionnements.

D'après cette méthode on peut établir les divisions suivantes :

1° Alcaloïdes qui sont enlevés par l'éther à la solution neutre ou acide : la *colchicine* (la *digitaline*), traces d'*atropine*.

2° Alcaloïdes passant dans l'éther de la solution aqueuse alcaline : la *conicine* et la *nicotine*, qui sont liquides ; et les alcaloïdes solides : *narcotine*, *atropine*, *strychnine*, *brucine*, *aconitine*, *vératrine*, et un peu de colchicine.

3° L'éther n'enlève pas à la solution alcaline la *morphine*.

4° L'alcool amylique dissout la morphine à chaud. Il dissout et les enlève même à leurs solutions acides, la colchicine, la picrotoxine et la *digitaline*, cette dernière même aux solutions alcalines.

C'est sur les propriétés dissolvantes spéciales de l'alcool amylique que Uslar et Erdmann ont fondé un procédé différent ponr traiter les matières suspectes. Ils emploient l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et traitent l'extrait par l'alcool amylique bouillant. Il y a dissolution des chlorhydrates d'alcaloïdes, des matières grasses et colorantes ; l'eau acidulée agitée avec l'alcool amylique lui enlève les sels d'alcaloïdes ; il retient les matières étrangères.

MM. Rodgers et Girdwood font usage du chloroforme, mais surtout pour rechercher la strychnine.

M. Dragendorff se sert d'eau acidulée par l'acide sulfurique et fait avec les liqueurs un sirop qu'il traite par l'alcool à 95°; la solution alcoolique évaporée est agitée avec de la benzine, qui enlève le plus grand nombre d'alcaloïdes, sauf la morphine et la solanine. Il emploie aussi, pour certains corps, l'alcool amylique, ou le chloroforme, ou le pétrole.

Cette méthode imaginée d'abord pour rechercher la strychnine et la brucine, est susceptible d'une application plus générale.

Il faut tenir compte des indications suivantes :

La benzine, pas plus que l'éther, ne peut dissoudre la *morphine;* on a recours alors à l'alcool amylique qui l'enlève aux solutions aqueuses alcalines.

La benzine doit être préférée dans les autres cas à l'alcool amylique (suivant l'auteur), parce que celui-ci peut enlever certains alcaloïdes à la solution acide (narcotine et vératrine).

L'alcool amylique et le chloroforme dissolvent beaucoup de corps étrangers et peuvent servir de moyen de purification.

La benzine enlève cependant à leur solution acide, la *colchicine*, la *delphine*, la *digitaline;* ces substances toxiques se retrouveront par suite dans les liquides benziques qui auront servi à purifier les solutions acides.

L'*ésérine* et la *vératrine* se dissoudront en petite quantité; la benzine enlève les mêmes alcaloïdes aux solutions alcalines.

L'alcool amylique chaud peut enlever aux solutions acides, la *colchicine*, la *vératrine*, la *narcotine*, la *digitaline*.

La *curarine* reste dans les solutions aqueuses, acides ou alcalines; la benzine, le chloroforme et l'alcool amylique ne l'entraînent pas.

La manière différente dont les alcaloïdes se comportent avec les dissolvants autres que l'éther et l'alcool ordinaire peut être utilisée dans les recherches et venir en aide à l'expert lorsque par le procédé de Stas il aura des résidus insolubles dans l'éther.

Un procédé indiqué par Valser peut, dans certains cas, réussir pour extraire les alcaloïdes fixes; il a l'avantage d'être rapide et simple.

On ajoute aux matières de la chaux hydratée et on dessèche le mélange. Cela fait, on broie bien et on traite par un dissolvant approprié, soit éther, chloroforme, benzine, pétrole, ou alcool concentré, ou alcool amylique.

On peut faire agir successivement les différents dissolvants. Les produits obtenus, évaporés, donnent des extraits que l'on purifie, pour obtenir l'alcaloïde dans un état qui permette de le bien caractériser, par les réactifs généraux ou par les réactions spéciales que nous allons faire connaître.

Réactifs employés pour caractériser les alcaloïdes. — Il est souvent très difficile de décider d'une manière rapide qu'un corps est un alcaloïde, car on ne possède aucun réactif qui puisse le déterminer du premier coup. La présence de l'azote n'est pas suffisante, quoique, jointe à d'autres caractères, ce soit un des meilleurs moyens. Pour reconnaître une matière azotée, sans faire intervenir l'analyse, il suffit de la chauffer dans un tube, soit seule, soit avec addition de chaux sodée; on a un dégagement de vapeurs ammoniacales qu'il est facile de constater.

Le caractère de la basicité appartient aux alcaloïdes en général, mais il est difficile à établir avec ceux insolubles, et de plus certains sont neutres aux réactifs.

La solubilité de leurs chlorures dans l'alcool absolu, qui les distingue de l'ammoniaque, mais non des ammoniaques composées, n'est point non plus un caractère absolu.

Il est donc nécessaire de recourir à un ensemble de réactions, les unes générales, les autres spéciales et caractéristiques de tel ou tel alcaloïde.

Aussi l'expert qui va se livrer à une recherche toxicologique, où il soupçonne plus particulièrement l'empoisonnement par un alcaloïde, doit-il être muni d'une série de réactifs dont nous donnons la liste ci-après, et dont nous allons apprécier la valeur relative, autant que le permettent les limites restreintes de cet ouvrage.

Réactifs principaux pour la reconnaissance des alcaloïdes :

1° Réactifs généraux des alcalis (papiers réactifs et matières colorées).

2° Alcalis fixes et leurs carbonates, pour la séparation.

3° Ammoniaque; sulfhydrate ammonique.

4° Tannin en solution.

5° Acides divers : oxalique, tartrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique, phosphorique.

6° Chlore ; brome ; iode.

7° Phospho-molybdate de sodium (Devry et Sonnenschein).

8° Métatungstate de sodium ou phosphotungstate acidulé (ou réactif de Scheibler).

9° Acide phospho-antimonique de Schulze.

10° Iodo-mercurate de potassium (Mayer).

11° Iodure de bismuth et potassium (Dragendorff).

12° Iodure de cadmium et potassium (Marmé).

13° Platino-cyanure de potassium (Delfs).

14° Cyanure d'argent et potassium.

15° Chlorure platinique ; chlorure d'or.

16° Bichromate de potassium.

17° Acide picrique.

18° Iodure ioduré de potassium ; teinture d'iode.

19° Acide azoto-sulfurique (Erdmann).

20° Acide sulfurique et molybdate sodique (Frohde).

Outre les réactifs généraux, il y en a de spéciaux qu'il faut aussi avoir sous la main, savoir :

1° Empois d'amidon récent.

2° Acide iodique.

3° Perchlorure de fer.

4° Appareil pour obtenir de l'acide chlorhydrique gazeux.

5° Eau chlorée récente et saturée.

6° Ferrocyanure de potassium.

7° Acide plombique (oxyde puce de plomb).

8° Hypochlorite sodique.

9° Un bon microscope et ses accessoires, etc., sont encore indispensables.

10° Un dialyseur.

Tous les alcaloïdes dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière, sauf la cinchonine et la quinidine. La narcotine en solution acide dévie aussi à droite. Ces

caractères optiques ne peuvent être utilisés en toxicologie.

Les alcalis fixes et l'ammoniaque précipitent tous les alcaloïdes insolubles dans l'eau.

Le **tannin** (et les solutions qui en contiennent, comme la noix de galle) forme un composé insoluble, qui peut se redissoudre dans les acides faibles et dans les liqueurs alcalines. Les précipités sont incolores ou jaunâtres, mais ne sont pas très caractéristiques; ce précipité mêlé humide à de l'oxyde de plomb, puis desséché, peut céder l'alcaloïde à l'alcool ou à un autre dissolvant. Le tannin peut précipiter les alcaloïdes de leur solution étendue à 1/500.

Le **phospho-molybdate de sodium** précipite un grand nombre d'alcaloïdes (voir notre tableau page 88). On dissout la matière dans quelques gouttes d'eau acidulée et on y ajoute quelques gouttes du réactif. Les précipités se forment après quelque temps; ils sont presque toujours amorphes et jaunâtres; on les redissout à chaud dans un acide, et les liqueurs, décomposées par un alcali, abandonnent l'alcaloïde. La réaction avec le phospho-molybdate est parfois très sensible; il précipite 1/71 millièmes de strychnine.

On peut aussi précipiter les ammoniaques composées, l'aniline, la quinoléine, la digitaline; le précipité de *digitaline*, chauffé avec de l'ammoniaque, se colore en bleu foncé.

Acide phospho-antimonique. — Les précipités obtenus sont blancs; celui de *brucine* rougit quand on le chauffe.

L'*atropine* donne un précipité blanc, même à 1/5000.

La *narcotine* et la *codéine :* flocons blancs jaunâtres à 1/1000e.

L'**iodure double de mercure et de potassium** est un des meilleurs réactifs généraux des alcaloïdes. Les sels neutres des alcaloïdes donnent des précipités blancs ou jaunâtres, amorphes ou cristallisés; le réactif se comporte d'une façon caractéristique avec la *conicine* et la *nicotine;* le précipité, d'abord blanc, se réunit en masse poisseuse adhérente qui, après vingt-quatre heures, s'est transformée en cristaux visibles à l'œil.

Valser, puis Mayer ont déterminé la limite de sensibilité de ce réactif; on le prépare très simplement en solution

titrée, en faisant dissoudre 49 grammes d'iodure de potassium et 13 gr. 546 de chlorure mercurique pour 1 litre d'eau; un centimètre cube de cette liqueur correspond à :

0,0267 d'aconitine, sensible à 1/10000;
0,0145 d'atropine, sensible à 1/7000;
0,0213 de narcotine, sensible à 1/50000;
0,0167 de strychnine, sensible à 1/30000;
0,0233 de brucine, sensible à 1/30000;
0,0269 de vératrine, sensible à 1/20000;
0,0200 de morphine, sensible à 1/2500;
0,0041 de conicine, sensible à 1/800;
0,0040 de nicotine, sensible à 1/25000.

L'**iodure de bismuth et de potassium** serait, d'après Draggendorff, d'une grande sensibilité; il précipite la plupart des alcaloïdes en rouge orangé. La *vératrine*, la *solanine* et la *digitaline* ne produisent qu'un léger trouble.

L'**iodure de cadmium et de potassium**, recommandé par Marmé, est à peu près dans le même cas, mais peu usité.

Le **chlorure platinique** précipite les solutions à 1/1000 des alcaloïdes en gris blanc jaunâtre ou jaune; les liqueurs ne doivent pas renfermer d'excès d'acide.

Si ce réactif ne peut servir à isoler les alcaloïdes des matières étrangères, il a cependant une assez grande valeur pour en caractériser quelques-uns; de plus, les précipités qui ne se décomposent pas spontanément ont une composition constante. Par la calcination, ils laissent un résidu de platine, dont le poids, qui varie avec chaque alcaloïde, a été déterminé et peut conséquemment servir à les différencier. Enfin le poids différentiel du précipité sec et du platine résidu de la calcination fait connaître la quantité d'alcaloïde du précipité.

100 parties du précipité platinique laissent par la calcination les résidus suivants :

Avec la strychnine	18,16
Avec la brucine	16,52
Avec la curarine	32,65
Avec la morphine	19,52
Avec la narcotine	15,98

Avec la delphine	17,40
Avec la conicine	29,38
Avec la nicotine	34,25

On peut retirer l'alcaloïde de sa combinaison platinique, en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans de l'eau bouillante tenant le précipité en suspension. On évapore avec précaution et on traite le résidu par un dissolvant approprié.

Le **chlorure d'or** donne également des précipités jaunes ou blancs grisâtres, dans les solutions à 1/2000 mais la lumière altère ces dépôts, dont on peut précipiter l'or, comme pour le platine, par l'acide sulfhydrique.

L'**acide picrique**, en solution assez concentrée, précipite en jaune presque tous les alcaloïdes de leurs sels, en solution concentrée et en solution étendue à 1/500; excepté : l'*atropine*, l'*aconitine*, la *morphine*, la *conicine*, la *colchicine* et la *digitaline*.

Les précipités deviennent promptement cristallins; ceux d'*atropine*, de *brucine* et de *strychnine* sont très caractéristiques.

La *nicotine* en solution neutre donne un précipité jaune cristallin, en longues aiguilles feutrées, au microscope (Helwig).

L'**iodure de potassium ioduré** donne des précipités bruns ou kermès.

Les **acides concentrés**, qui dissolvent les alcaloïdes, les modifient et les transforment souvent en des liquides colorés, quelquefois caractéristiques, mais ordinairement passagers. L'addition de certains corps oxydants, ou le mélange d'acides, particulièrement d'acide azotique, favorise quelques réactions colorées spéciales à certains alcaloïdes.

Mais un grand nombre de composés, tels que des *glucosides*, sont également colorés par l'acide sulfurique pur ou mélangé à d'autres réactifs.

L'**acide sulfurique concentré** colore la *curarine* en rouge, passant au violet;

L'*aconitine*, en jaune brun clair passant au violet, puis revenant au brun fauve;

La *vératrine*, en jaune, puis en orangé et en rouge, après une demi-heure;

La *colchicine*, en jaune intense;

La *digitaline*, en brun foncé, qui passe peu à peu au rouge (voir notre tableau page 88).

L'**acide azoto-sulfurique** (ou réactif d'Erdmann), renfermant 10 gouttes d'acide azotique pour 20 grammes, agit à peu près comme l'acide sulfurique, mais ajoute quelques colorations dues à l'acide azotique.

L'**acide azotique à 1,4 de densité** peut caractériser quelques alcaloïdes :

La *curarine* prend une couleur poupre;

La *colchicine*, belle couleur violette qui passe au brun et au jaune.

La *solanine* donne une solution d'abord sans couleur, mais qui finit par se colorer en bleu magnifique.

La *conicine*, jaune, puis incolore, donne avec l'acide azotique fumant de 1,52 de densité une teinte bleuâtre qui passe à l'orangé.

L'**acide sulfo-molybdique**, ou réactif de Frodde, s'obtient en dissolvant 1 milligramme de molybdate de sodium par centimètre cube d'acide sulfurique concentré.

Ce réactif, proposé d'abord pour caractériser la morphine, a été étendu à d'autres alcaloïdes; on obtient avec :

La *brucine*, coloration rouge, puis jaune;

L'*aconitine*, solution jaune brunâtre, fugace;

La *vératrine*, solution jaune gutte, puis rouge cerise;

La *morphine*, couleur violette magnifique passant au vert;

La *narcotine*, solution verte et vert brunâtre;

La *codéine*, vert sale, puis bleu royal;

La *papavérine*, solution verte, puis violet et rouge;

La *thébaine*, solution orangée, qui se décolore;

La *nicotine*, jaune virant au rouge lentement;

La *conicine*, jaune clair;

La *colchicine*, jaune passant au vert;

La *solanine*, rouge cerise, passant au brun et donnant après vingt-quatre heures des flocons noirs nageant dans un liquide vert;

La *digitaline*, couleur orangée foncée, passant au rouge cerise, puis au brun.

Le **brome**, en vapeurs, colore certains alcaloïdes d'une manière spéciale.

On place quelques gouttes du réactif sur une soucoupe et on renverse sur celle-ci une autre soucoupe dans laquelle on a un résidu de sel alcaloïdique; le tout est recouvert d'une cloche.

D'après Otto, il vaut mieux traiter directement la solution sulfurique de l'alcaloïde par une solution aqueuse de brome. Draggendorff préfère verser quelques gouttes de solution de brome dans la potasse ou la soude; c'est alors du brome ou de l'acide hypobromeux naissant qui réagit.

C'est surtout pour la *digitaline* que ce réactif a été employé; ce toxique devient d'un pourpre très clair et garde longtemps cette couleur.

La *vératrine*, en solution récente, se colore immédiatement en pourpre.

L'**iode** et le **chlore** donnent lieu à des réactions particulières.

Il en est de même de l'ammoniaque, de l'oxyde puce de plomb, du bichromate potassique, de l'acide phosphorique.

Nous donnons (p. 88 et 89) un tableau synoptique et mnémonique des principaux alcaloïdes, avec les précipités et les colorations fournies par les réactifs généraux que nous venons de passer en revue.

On peut consulter le tableau de M. Valser, que voici modifié; mais il est très insuffisant.

Alcalis volatils.

Colorés en violet par chlorure d'or.....		Conicine.
Colorés en brun par chlorure d'or,	en groseille par ClH + BaO^2.....	Nicotine.

Alcalis fixes.

Colorés en rouge par a. azotique,	en violet par acide sulfurique.....	Morphine.
	en bleu par chlorure ferrique.....	Morphine.
	en bleu par acide sulfurique.....	Brucine.
Coloration rouge brique à froid, ou carmin à chaud,	violet par acide sulfurique froid.....	Vératrine, delphine.
	violet par acide sulfurique chaud.....	Narcotine.
Coloration bleue et verte par les réactifs.....		Codéine.
Ne devenant ni rouges, ni verts, ni jaunes,	colorés en violet par acide sulfurique à chaud.....	Solanine, atropine, aconitine.
	pas colorés par acide sulfurique.....	Atropine.
	pas de coloration par la potasse à chaud.	Aconitine.

En passant en revue les alcaloïdes, nous indiquerons leurs réactions les plus caractéristiques.

ALCALOÏDES	RÉACTIFS GÉNÉRAUX					
	Phospho-molybdate de sodium.	Iodure de mercure et de potassium Précipite :	Chlorure de platine.	Chlorure d'or.	Acide sulfurique concentré.	Acide sulfo-molybdique (Frohde).
Conicine. .	Jaune, bleu avec AzH^3.	1/800	»	Trouble.	»	Jaune clair.
Nicotine . .	Jaunâtre.	1/25000	Blanc.	»	»	Jaune rouge.
Morphine. .	Jaune.	1/2500	Blanc.	Jaune clair.	Rouge à chaud.	Violet.
Codéine . .	Brun, vert avec AzH^3.	»	»	»	Bleu.	Vert et bleu.
Thébaïne. .	»	»	Jaune.	Brun.	Rouge.	Orangé.
Narcéine. .	»	»	Jaune.	Jaune.	Gris et rouge.	Brun vert et bleu.
Papavérine.	»	»	Blanc.	Jaune.	Bleu à chaud.	Vert et violet.
Narcotine. .	Brun.	1/50000	»	Trouble or réduit.	Jaune et rouge.	»
Atropine. .	Jaune pâle.	1/7000	Gris bleu.	Citrin.	Brun à chaud.	»
Solanine. .	Citrin.	»	»	»	Rouge clair et brun.	Rouge vif.
Strychnine.	Jaune pâle.	1/150000	Jaune.	Jaune.	1	»
Brucine . .	Brun pâle.	1/50000	Jaune.	Jaune.	Rose.	Rouge.
Vératrine. .	Blanc sale.	1/20000	»	Trouble jaune.	Jaune et rouge.	Jaune et rouge.
Colchicine .	Blanc sale.	»	»	Trouble brun.	Jaune.	Jaune.
Aconitine. .	Jaune.	»	Jaunâtre.	Brun.	Brun et violet.	Brun.
Delphine. .	Gris jaune.	»	Gris jaune.	Citrin.	Brun.	»
Curarine. .	»	»	Jaune.	»	Rouge et violet.	»
Quinine . .	Blanc.	1/125000	Blanc.	Citrin.	»	Vert.
Cinchonine.	Blanc.	1/7500	Jaune.	Jaune.	3	»
Ésérine . . .	Blanc.	»	»	»	Jaune 4.	»
Digitaline. .	»	»	»	Jaune.	Brun rouge.	Orangé.

RÉACTIFS GÉNÉRAUX				RÉACTIONS PARTICULIÈRES
Acide azotique à 1,4	Acide azoto-sulfurique.	Acide chlorhydrique concentré et pur.	Brome.	
Rougeâtre	»	Indigo.	»	Avec iode : rouge, puis vert.
Rougeâtre et violet.	»	Rouge.	»	Avec iode : rouge rubis.
Orangé.	Bleu violet.	»	»	Acide iodique et amidon ; chlorure ferrique : coloration bleue.
Jaune.	Rouge.	»	Bleu.	Avec iode : rouge rubis ou violet.
Jaune.	Rouge.	»	Rouge.	Le chlore, puis l'ammoniaque coloration rouge.
Jaune.	Rose.	Rose violacé.	»	Le chlore, puis alcali : rouge.
Jaune.	Orangé.	»	Brun.	»
Jaune.	Brun.	»	Brun et rouge.	Avec le chlore : brun, puis vert, avec de l'eau.
Jaune.	»	»	Jaune.	»
Bleu.	Jaune.	»	Brun.	»
Jaune.	Jaune.	»	Brun.	1 Acide + bichromate : violet. Acide + bioxyde de plomb : bleu. Iode donne iodo-strychnine : jaune d'or.
Rouge.	Rose.	»	Bleu.	»
Jaune faible.	Rouge cerise.	Rouge violacé 2 à chaud.	Rouge violet.	2 La couleur persiste très longtemps, ce qui est spécial à la vératrine.
Violet.	Violet.	»	Brun.	»
Jaune.	Jaune.	»	Rouge brun.	»
Jaune.	»	»	Rouge.	»
Pourpre.	»	»	»	Violet par addition de bichromate à chaud.
»	»	»	Jaune.	Chlore + ammoniaque : vert. Chlore + ferrocyanure : rouge.
»	»	»	Jaune.	3 Acide et bioxyde de plomb : rouge. Chlore et ammoniaque : rouge.
»	»	»	Jaune et rouge.	4 Acide et bichromate : rouge à la longue. Hypochlorite : rouge.
Brun.	»	Vert à chaud.	Violet.	Acide phosphorique : jaune, puis rouge violacé.

Nous avons vu que les alcaloïdes présentent des différences très notables à l'égard de leur solubilité dans les dissolvants neutres; l'expert doit connaître ces particularités, qui lui permettront de séparer ces corps les uns des autres. Les *sels d'alcaloïdes* sont généralement solubles dans l'alcool ordinaire pur, mais non dans l'éther et les autres liqueurs neutres; cependant l'alcool amylique en enlève quelques-uns aux solutions acides, nous l'avons fait connaître; il en est de même de l'éther acétique et de l'azotate de méthyle.

Le chloroforme est, avec l'éther, un des meilleurs dissolvants des alcalis organiques. Voici, d'après Pettenkofer, la solubilité pour 100 dans le chloroforme de :

Morphine	0,57
Narcotine	34,17
Strychnine	20,09
Brucine	56,70
Atropine	51,19
Vératrine	58,49

Helwig a constaté qu'un certain nombre d'alcaloïdes peuvent être sublimés; cela est important pour la séparation de quelques-uns, mais aussi pour la perte que peut occasionner l'action d'une forte chaleur, qui doit être évitée. Ainsi, par exemple, l'auteur a pu sublimer la *vératrine*, la *morphine*, la *strychnine*, la *brucine*, l'*atropine*, l'*aconitine*, la *digitaline*.

La sublimation et l'étude microscopique des produits condensés peut avoir son importance, mais on doit surtout examiner les résidus obtenus dans le traitement général des matières. Il faut les observer à la loupe et au microscope ; la forme cristalline est un caractère très important qu'on ne doit pas négliger. D'ailleurs un examen microscopique peut faciliter et diriger beaucoup les recherches, en montrant si l'on a obtenu des cristaux et quelles sont les impuretés qui les souillent.

§ 2. — La dialyse appliquée à la toxicologie.

Depuis la découverte si remarquable de Graham, on avait pensé qu'on pourrait en tirer un bon parti en chimie légale.

Chacun sait que la *dialyse* est la séparation de différents corps au moyen d'une membrane humectée. Si l'on introduit dans un vase plat, dont le fond est en parchemin, une solution de différentes matières, et qu'on laisse flotter le vase sur l'eau ou qu'on le suspende dans le liquide, un certain nombre de corps traversent la membrane, peu à peu, pour passer dans l'eau, tandis que d'autres corps ne passent pas.

A la première catégorie appartiennent les substances cristallisables (cristalloïdes de Graham), à la seconde les non cristallisables (ou colloïdes).

Par suite, les sels, le sucre, les métaux (acide arsénieux), les *alcaloïdes*, etc., sont des cristalloïdes; tandis que les albuminoïdes, les gommes, les mucilages, etc., sont des colloïdes.

D'après la marche générale que nous suivons, après la recherche des composés volatils, les matières peuvent être soumises à la dialyse qu'on peut appliquer aussi de prime abord, si on le désire, car cette manipulation ne fait rien perdre.

L'opération se fait de la manière suivante : Les matières suspectes, divisées convenablement, sont transformées par l'eau en une bouillie homogène, acidulée fortement par l'acide azotique; on laisse macérer pendant douze heures, à la température de 35 à 40°, et on verse la masse dans le dialyseur, en ayant soin qu'elle n'occupe qu'une hauteur de 1 à 2 centimètres.

L'intégrité du parchemin ou du papier parchemin doit être vérifiée avant d'y verser la matière ; on remplit d'eau distillée le vase dans lequel on suspend le dialyseur, de façon à établir le même niveau entre l'intérieur et l'extérieur (fig. 12).

L'opération peut être regardée comme achevée après vingt-quatre heures ; on examine alors le liquide extérieur.

On prélève une partie du liquide et on l'évapore au quart; on y recherche les métaux, comme nous dirons plus loin, si l'on soupçonne un empoisonnement par ces substances. Dans une autre portion, on peut rechercher les acides organiques. Enfin on opère avec une autre partie de liquide pour la recherche des *alcaloïdes*.

Plus les liqueurs sont étendues de part et d'autre, plus la séparation des cristalloïdes est facile et complète, mais aussi il y a plus de liquide à évaporer pour concentrer assez le poison et permettre l'action des réactifs. On peut ne mettre que quatre fois la matière à dialyser, en eau extérieure, et la renouveler toutes les douze heures ; il y a alors moins de liquide à évaporer. Le produit de l'évaporation n'étant pas d'ailleurs formé uniquement du toxique cherché, il faut lui faire subir la série des opérations indiquées dans le procédé général. Par suite, on se demande s'il y a grand avantage

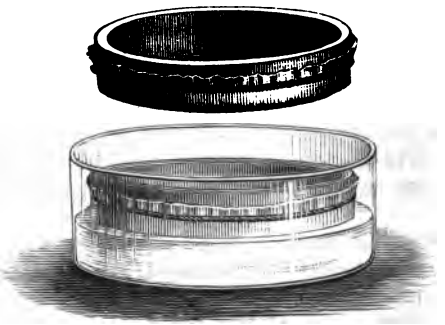


Fig. 12. — Dialyseur.

à recourir à ce moyen, qui le plus souvent n'est qu'une sorte de purification, par séparation d'une grande partie des matières étrangères.

L'emploi de la Dialyse doit être réservé exclusivement à des essais préliminaires, car, dans le cas où aucun toxique ne serait indiqué par cette méthode, on ne pourrait pas en conclure qu'il n'y a pas eu empoisonnement.

En effet, il faut : 1° que la matière soit à l'état de solution pour pouvoir être dialysée ; les sulfures métalliques ne passent pas à la dialyse, pas plus que certains composés, qui, comme le bichlorure de mercure, forment avec les substances protéiques des combinaisons insolubles. 2° Le pouvoir diffusif des cristalloïdes et des colloïdes n'est pas absolu, et on ne doit pas s'attendre à une séparation bien

nette ; d'un côté, les colloïdes diffusent toujours un peu, et de l'autre certains cristalloïdes ne diffusent que très lentement. 3° Rien ne prouve que tous les poisons appartiennent à la classe des cristalloïdes. 4° De ce qui précède, il résulte qu'il faut toujours examiner ce qui est resté dans le dialyseur.

En résumé, nous pensons que la dialyse ne peut servir que très rarement dans la recherche des poisons ; elle n'a pas d'avantages appréciables sur le procédé ordinairement employé pour la recherche des alcaloïdes.

§ 3. — Etude spéciale des empoisonnements par les alcaloïdes.

Alcaloïdes liquides et volatils.

Conicine (conine ou cicutine). — Toutes les plantes connues sous le nom de *ciguë*, sont très dangereuses et d'autant plus que le climat est plus chaud ; elles doivent leur activité à

Fig. 13. — Cigüe maculée ; fruit.

la *conicine*. La grande ciguë (*Conium maculatum*) était employée chez les Grecs, dans l'antiquité, comme poison judiciaire.

C'est de cette plante que les chimistes retirent la conicine, en distillant les semences (fig. 13) avec de la potasse ou de la soude.

La *conicine* est liquide, incolore, à moins qu'elle n'ait le contact de l'air, qui la colore et la résinifie ; d'une odeur pénétrante, désagréable, qui rappelle celle de la souris ; de saveur très âcre.

Peu soluble dans l'eau, plus à froid qu'à chaud; très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle forme des sels difficilement cristallisables, en raison de leur déliquescence.

Le *chlorhydrate*, évaporé à sec et chauffé avec précaution, se colore en rouge, puis en bleu.

La *solution azotique* devient rouge.

Le *sulfate*, évaporé à sec, devient rouge, puis vert, en répandant l'odeur d'acide butyrique.

Cette odeur se manifeste aussi avec les agents oxydants, tels que : acide plombique (oxyde puce), bichromate, permanganate alcalin.

Le *chlore* la précipite de ses dissolutions aqueuses et la colore en vert? l'*iode* en rouge, ou brun kermès.

Le *tannin* la précipite de ses dissolutions.

Le *phosphomolybdate de sodium* la précipite, et le précipité devient bleu par l'ammoniaque.

L'*iodure de mercure et de potassium* donne un précipité caséeux dans une solution au 1/200e.

L'*iodure ioduré de potassium* est des plus sensibles; la précipitation a lieu même dans une solution à 1/8000e.

Recherche du poison. — Il est rare que l'intoxication soit le fait de la conicine pure, très difficile à se procurer. Lorsque l'empoisonnement résulte de diverses parties d'ombellifères vireuses ingérées, on peut retrouver, dans le tube digestif, les débris de ces plantes, qu'on reconnaît plus ou moins facilement à leurs caractères physiques ou botaniques. Le plus souvent, on ne trouve qu'une bouillie verdâtre; mais ces débris, traités par la potasse ou la soude, exhalent l'odeur particulière de la conicine.

Pour rechercher l'alcaloïde dans les matières suspectes (vomissements, contenu du tube digestif, sang, etc.), on doit suivre la méthode de Stass, en ayant soin d'éviter le plus possible le contact prolongé de l'air.

La liqueur éthérée, additionnée de quelques gouttes d'eau sulfurique, donne une solution qui contient l'alcaloïde, et l'éther surnage, retenant les impuretés, tels que les corps gras. La solution aqueuse, traitée par un alcali fixe, est agitée avec de l'éther (ou du chloroforme), dont l'évapora-

tion spontanée, ou dans le vide, abandonne des gouttelettes liquides, à odeur caractéristique. Il n'y a plus qu'à déterminer par les réactifs la nature chimique de ce résidu.

En ajoutant une très petite quantité d'acide chlorhydrique, on voit d'abord des fumées blanches, comme avec toutes les ammoniaques composées, puis il se forme une cristallisation, visible à l'œil ou au microscope ; les cristaux sont aiguillés, prismatiques ou dendritiques ; ils répandent l'odeur de la conicine quand on projette sur eux l'haleine humide. Enfin on fait agir autant que possible tous les réactifs indiqués ci-dessus.

Empoisonnement par l'œnanthe crocata.

Ce végétal appartient, comme la ciguë, à la grande famille des ombellifères ; son nom de *crocata* (safrané), œnanthe à

Fig. 14. — Racines d'œnanthe.

suc jaune, lui vient du liquide huileux qui sort des parties de la racine et de la tige coupées horizontalement. Il y a deux variétés, l'une à tubercules blancs, l'autre rouges ou roses

à l'extérieur, et, comme ces tubercules ressemblent à un paquet de grosses raves ou de dahlias (fig. 14), on comprend les méprises déplorables auxquelles l'œnanthe a donné lieu. D'un autre côté, la plante entière a le port du persil ; mais les feuilles, froissées entre les doigts, exhalent une odeur désagréable, nauséeuse [1]. Les racines, au contraire, ont une odeur aromatique très forte, qui rappelle le céleri et surtout l'angélique ; je ne puis mieux comparer ce parfum qu'à celui de la Chartreuse, cette liqueur de table consommée en si grande quantité. Mais bientôt, ce parfum se dissipe, et on éprouve des vertiges, des nausées, de la pesanteur à l'estomac, un état lipothymique voisin de la syncope, avec sentiment de congestion à la tête. On ressent aux yeux des picotements qui provoquent les larmes, comme avec la moutarde. Il y a là évidemment dégagement d'un principe très volatil, d'une activité excessive ; les symptômes se rapprochent beaucoup de ceux de la ciguë, et les recherches chimiques auxquelles je me suis livré sur ces racines ne me laissent que peu de doute sur l'existence de la *conicine* dans l'œnanthe crocata.

Dans quel état cet alcaloïde se trouve-t-il contenu? Voilà ce qu'il importerait de reconnaitre ; les analyses faites jusqu'à présent, n'ont pas signalé la présence de la *conicine* dans l'Œnanthe crocata, et par conséquent elles ne peuvent nous éclairer à cet égard.

D'une part M. A. Vincent (pharmacien inspecteur de la marine), et de l'autre MM. Commerais et Pihan-Dufellay ont analysé, soit les racines, soit la plante entière, et ils ont signalé comme principes actifs une huile volatile et une matière résinoïde.

Quand on coupe des racines fraîches d'œnanthe, on voit sur la tranche un certain nombre de points jaunes, régulièrement disposés, dans des faisceaux radiculaires (fig. 15) et qui sont dus à l'exsudation d'une huile qui s'épaissit à l'air et finit par se résinifier.

Cette huile aromatique est le principe toxique de la plante, ou le contient; ce qui est remarquable, ce sont ses pro-

1. A. Gayet, pharmacien de la marine, *Thèse de Montpellier*, 1870.

priétés irritantes et corrosives. Les vapeurs elles-mêmes sont irritantes, et le liquide détermine, sur la peau, une vive inflammation, suivie d'éruption pustuleuse.

Cette essence est très soluble dans l'éther et dans l'alcool; l'évaporation spontanée de l'éther la donne en un liquide qui se colore de plus en plus à l'air, en se résinifiant.

Cette huile est neutre aux réactifs colorés. La matière résineuse n'est plus aromatique, mais a une odeur désagréable, repoussante, nauséeuse, qui cause tous les effets physiologiques signalés plus haut.

On comprend les accidents terribles causés par cette racine ingérée dans l'estomac; l'action est double : il y a effet corrosif, puis absorption du poison (conicine) qui détermine tous les phénomènes généraux de l'alcaloïde de la ciguë.

Les annales d'hygiène, de médecine et de toxicologie ont enregistré un grand nombre d'empoisonnements dus à des méprises causées par la ressemblance de cette plante et de ses racines avec des espèces inoffensives.

Fig. 15.
Racine d'œnanthe, coupes perpendiculaire et transversale.

Les symptômes ont été toujours très graves et parfois foudroyants, selon la quantité ingérée de racines fraîches [1].

A l'autopsie, le canal digestif présentait une couleur rouge pourpre, parsemée de taches livides et gangréneuses.

Dans la recherche d'un empoisonnement par l'œnanthe, on devra surtout examiner les vomissements et le contenu de l'estomac, y rechercher les débris de racine, les examiner à la loupe pour reconnaître la structure particulière des racines à vaisseaux laticifères jaunes. On pourra peut-être trouver dans l'estomac, au moment de la mort, un peu de suc jaune.

On opérera chimiquement en suivant le procédé de Stas

1. Voir Orfila, *Traité de toxicologie*, t. II, page 432.

exactement ; ou en le modifiant par substitution de l'eau acidulée, à l'alcool, pour le traitement des matières suspectes.

Les extraits obtenus serviront à reconnaître l'alcali volatil et à faire des expériences physiologiques.

Nicotine et tabac.

Ce toxique est extrait des tabacs (fig. 16) ; la proportion en est très variable dans les divers tabacs : celui du Lot

Fig. 16. — Nicotiana tabacum (tabac).

en renferme 8 0/0, celui de Virginie 6,8, celui de la Havane 2 à 3 0/0.

La nicotine est un liquide incolore, se colorant en brun par l'air et la lumière ; d'une densité = 1,027 ; d'une odeur désagréable, âcre ; de saveur brûlante et caustique ; ses vapeurs sont fort irritantes ; elle brûle avec flamme, comme les huiles essentielles ; elle bout et distille à 250°.

Action physiologique. — La nicotine est un poison très actif : une goutte ou deux suffisent pour tuer un chien ; elle agit très rapidement, en causant des vertiges, des nausées, des douleurs abdominales très aiguës et des vomissements

très pénibles; l'action générale ressemble à celle de la conicine : la victime meurt asphyxiée au bout de 15 à 20 minutes. Les matières tannifères, le café, le thé sont les meilleurs moyens comme antidotes, en dehors du traitement général.

Réactions. — 1° La nicotine se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans la moitié de son poids d'eau. C'est un alcali puissant, qui forme des sels définis; elle précipite les sels métalliques : en *blanc*, les sels de mercure, plomb, étain, zinc; en *bleu*, les sels de cuivre; en *jaune*, les chlorures de platine; en *jaune rougeâtre*, le chlorure d'or; en *vert*, les sels de chrome. Le chlorure de cobalt produit une coloration *bleu verdâtre*.

2° La nicotine, chauffée avec l'acide chlorhydrique, donne une coloration violette.

3° L'acide azotique la colore en jaune orangé.

4° Une solution de nicotine se colore en rouge par la teinture d'iode; à la longue, il se dépose des aiguilles rouge rubis.

Le chlore et le brome agissent d'une manière analogue.

Les sels de nicotine sont déliquescents et cristallisent difficilement; le chlorhydrate se présente en longs cristaux fibreux; le chloroplatinate peut cristalliser en prismes rhomboïdaux obliques.

Recherche toxicologique. — La nicotine s'altère vite dans des flacons mal fermés et jaunit; cependant elle paraît se conserver très longtemps en présence des matières organiques. On dit l'avoir retrouvée au bout de sept ans dans les restes d'un animal intoxiqué.

La découverte et l'application du procédé de Stas sont intimement liées à l'empoisonnement par la nicotine. Dans le procès Bocarmé, ce savant chimiste a pu retirer des liquides contenus dans le tube digestif de la victime, ainsi que des divers organes (foie, poumons), un alcaloïde huileux ayant la saveur piquante du tabac et offrant tous les caractères physiques et chimiques de la nicotine.

Il n'y a rien de mieux à faire, dans le cas où l'on soupçonne une intoxication par le tabac ou la nicotine, que de suivre exactement la méthode de Stas.

Le résidu liquide obtenu est neutralisé avec de l'acide oxa-

lique; on obtient un oxalate soluble dans l'alcool et cristallisable. Il faut se rappeler que la nicotine est fort soluble dans l'eau et distille sans décomposition avec la vapeur d'eau.

Dans l'empoisonnement par le tabac, on pourrait trouver dans les voies digestives soit des débris de feuilles, soit de la poudre; on reconnaîtrait peut-être le tabac à l'odeur.

Aniline *et homologues.* — Ces composés, que l'industrie produit en énorme quantité depuis quelques années, ont pour origine première le goudron de houille et particulièrement les parties les plus volatiles qu'on en peut retirer. Ce sont des dérivés de la *benzine* et des hydrocarbures homologues, particulièrement du *toluène*.

L'étude de ces corps et de leurs dérivés forme un des chapitres les plus nouveaux de la médecine légale et de la toxicologie; les annales de la science n'ont pas encore enregistré de nombreux cas d'intoxication par ces matières, plus ou moins délétères, parce que sans doute le crime n'y a pas eu recours ou que les accidents produits ont pu échapper à l'observation médicale. L'attention n'a pas été éveillée sur ce point d'une manière suffisante, parce que les connaissances chimiques relatives à ces produits industriels ne se sont pas encore vulgarisées.

La *benzine* (ainsi que ses homologues) est un hydrocarbure qui se comporte vis-à-vis de l'économie comme les huiles essentielles. Très répandue et très vulgairement employée au dégraissage des étoffes, elle donne des vapeurs anesthésiques et même asphyxiantes; ces vapeurs avec l'air produisent un mélange détonant, comme les *pétroles*, qui sont du même ordre au point de vue hygiénique et toxicologique.

On peut comparer l'action de ces hydrocarbures à celle de l'essence de térébenthine.

Si l'on voulait constater la présence de la benzine, ce dont on serait averti par son odeur, on ferait passer l'air dans des appareils entourés d'un mélange réfrigérant quelconque; la benzine se trouverait arrêtée avec la vapeur d'eau condensée, et on pourrait en recueillir quelques gouttes comme preuve.

La *nitrobenzine*, ou essence de Mirbane, dont nous avons déjà dit quelques mots (page 22), remplace souvent, dans la

parfumerie, dans les liqueurs ou les bonbons, l'essence d'amandes amères, dont elle possède l'odeur.

Letheby rapporte des cas d'empoisonnements qui se sont terminés par la mort; une fois, le patient avait séjourné longtemps dans une atmosphère imprégnée de vapeurs de nitrobenzine; d'autres fois, la victime avait avalé, par méprise, une certaine quantité de ce produit.

Dans les cas d'intoxication, le sang et les urines répandent l'odeur caractéristique de la nitrobenzine, car elle n'est absorbée que lentement; on peut, par suite, retrouver des gouttelettes huileuses dans le tube digestif; on peut les isoler et les dissoudre dans l'éther.

La *recherche de la nitrobenzine* ne présente pas de grandes difficultés; elle est insoluble dans l'eau et a une odeur qui la fait de suite soupçonner; j'ai dit plus haut comment on la distinguait chimiquement de l'essence d'amandes amères, dont elle partage le parfum.

On soumet les matières à la distillation, après les avoir acidulées par l'acide sulfurique; la vapeur d'eau entraîne la nitrobenzine, qui, pure, ne bout qu'à 215°; on voit dans le liquide condensé des gouttelettes huileuses qu'on isole, soit mécaniquement, soit en agitant le liquide avec de l'éther ou de l'essence de pétrole; la couche éthérée, étant décantée et évaporée, laisse l'huile, qu'on enferme dans un petit tube comme pièce de conviction.

On peut transformer une partie de la nitrobenzine en aniline, par réduction à l'aide de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique dilué; on neutralise par la potasse et on ajoute de l'éther, qui dissout l'aniline.

S'il est vrai, comme l'avance Letheby, que la nitrobenzine se transforme dans l'économie en aniline, il convient dans le cas qui nous occupe de rechercher les deux corps.

L'*aniline*, dérivé de la nitrobenzine, se trouve aujourd'hui en quantité très considérable dans le commerce et entre les mains des ouvriers qui préparent les belles couleurs artificielles dont elle est la base. Le produit commercial renferme toujours de la *toluidine*, qui partage les propriétés de l'aniline et se recherche de même dans les cas de médecine légale.

L'aniline entre plus facilement dans le torrent circulatoire que la nitrobenzine, parce qu'elle forme des sels solubles; Letheby et Turnbull admettent qu'elle s'oxyde partiellement lorsqu'elle arrive à la surface du corps et expliquent ainsi la coloration pourpre observée aux lèvres et aux mains, la coloration violette des ongles, des cheveux et de la sueur.

Recherche toxicologique. — On peut isoler l'aniline, la toluidine et homologues, des matières, en les distillant en présence de la potasse, dans un bain-marie de chlorure de calcium.

On peut encore rechercher l'aniline dans le résidu acide de la distillation entreprise pour séparer la nitrobenzine. Puisque le sulfate d'aniline n'est pas volatil, il n'y a qu'à ajouter à ce résidu une solution de potasse et distiller.

Dans l'un et l'autre cas, l'aniline et ses homologues se trouvent dans le liquide distillé sous forme de gouttelettes huileuses; si la quantité était très faible, il pourrait ne pas y avoir séparation; on agiterait alors le liquide avec de l'éther, et la couche éthérée, séparée, puis évaporée spontanément, laisserait le toxique en résidu liquide.

On peut d'ailleurs suivre ici très exactement la méthode de Stas.

Caractères chimiques de l'aniline. — La solution éthérée l'abandonne sous forme d'huile, ordinairement colorée en jaune ou brun ayant une odeur très désagréable qui rappelle celle des punaises.

Très peu soluble dans l'eau, cette huile est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, etc.; volatil à 182°; elle sature les acides et forme des sels incolores qui cristallisent parfaitement et sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Quoique ne modifiant pas le tournesol, l'aniline est une base puissante qui précipite les dissolutions métalliques de zinc, de fer, d'aluminium. Elle brunit et se résinifie à l'air.

Les solutions d'aniline se reconnaissent à la gamme de couleurs qu'elles produisent avec les réactifs oxydants. Il faut éviter un excès de réactif.

a. Les hypochlorites alcalins dissous donnent une couleur

bleue ou violette. Il en est de même d'un mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique.

b. Le bichromate potassique (ou le bioxyde de manganèse) colore en bleu très intense les solutions sulfuriques.

c. La toluidine dissoute à froid dans l'acide sulfurique se colore sous l'influence de l'acide azotique en bleu, qui vire très rapidement au violet, puis au rouge.

L'aniline pure n'est colorée que si l'acide azotique renferme de l'acide chlorhydrique.

d. Un mélange d'aniline et de toluidine se colore en rouge de sang, ou en bleu violet, sous l'influence de l'acide sulfurique renfermant de l'acide azotique.

e. Une des réactions les plus sensibles est la suivante : L'aniline dissoute dans l'acide sulfurique est placée sur une lame de platine qui communique avec le pôle d'un élément de pile; on ferme le courant en plaçant le fil négatif dans le liquide. Bientôt la lame de platine se recouvre d'un enduit bronzé, bleu ou rose, selon la proportion d'aniline; cette réaction est sensible au 0,00003.

f. Le chlorure d'or et le chlorure de platine donnent des précipités cristallins colorés en rouge brun ou jaune orangé; le précipité platinique est très peu soluble dans l'alcool.

Le chlorure de palladium donne un précipité jaune orangé; l'acide picrique, jaune citron, et soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose cristallisé par refroidissement.

Couleurs d'aniline. — On emploie beaucoup maintenant, sous le nom de couleurs d'aniline, des matières colorantes, rouges, bleues, violettes, vertes, jaunes et brunes.

On s'en sert dans la teinture des différents tissus destinés à la confection de nos meubles et de nos vêtements; leur usage se répand de plus en plus dans l'industrie et dans l'économie domestique.

On en fabrique des encres de couleur; on en teint les pains à cacheter, les papiers, les poudres, les bonbons, les gâteaux, les confitures, les liqueurs, les vins et divers articles de parfumerie.

Nos connaissances sur les propriétés physiologiques de ces matières colorantes sont encore très incomplètes.

La solution du problème est très difficile, puisque ces couleurs sont préparées, pour la plupart, à l'aide de sels métalliques toxiques à base d'arsenic, d'étain, de mercure, que les lavages n'enlèvent qu'incomplètement.

On a réussi, depuis quelque temps, à préparer des sels d'aniline purs; mais, vu le prix plus élevé de ces préparations, leur usage n'est pas encore répandu partout, de sorte que les couleurs employées peuvent renfermer des traces d'agent très toxique, comme l'arsenic.

L'attention du chimiste expert doit donc se porter sur la présence d'un sel minéral, s'il s'agit d'un empoisonnement attribué à ces couleurs, car Sonnenkall a démontré que les couleurs d'aniline, tout à fait pures, étaient inoffensives. Cette opinion a trouvé cependant des contradicteurs.

Recherche toxicologique. — L'intensité colorante de ces matières met sur la voie et rend la recherche facile. L'estomac, l'intestin, les excréments, l'urine et la sueur sont presque toujours colorés; la difficulté ne commence que lorsqu'il s'agit d'isoler la couleur, qui adhère tellement aux tissus que l'alcool bouillant ne réussit pas à s'en emparer.

Il faut opérer, comme pour les alcaloïdes, avec de l'alcool fortement acidulé; les liqueurs sont précipitées par l'ammoniaque, et le précipité, repris par l'éther ou le chloroforme, se dissout; la liqueur est souvent incolore : mais elle se colore à l'air ou par l'addition d'un acide.

Pour démontrer que la matière colorante isolée possède des propriétés toxiques, il convient d'avoir recours à des expériences physiologiques. L'analyse spectrale peut fournir des indications sur la matière colorante (voir plus loin).

Comme il s'agit de couleurs pouvant contenir, par exemple, des traces d'arséniate ou d'arsénite, il faudrait rechercher ce poison (voir plus loin).

La liqueur alcaline qui a précipité l'alcaloïde [1] (car ce sont des composés analogues) retient les acides et devrait être examinée avec soin.

1. La fuchsine ou rosaline est une triamine secondaire. Le violet d'Hoffman est une triamine tertiaire, le bleu de Lyon également : c'est la rosaniline triphénylée.

§ 4. — Alcaloïdes fixes.

Empoisonnement par l'opium et ses alcaloïdes. — L'usage très répandu de l'opium et des préparations thébaïques fait qu'on en peut rencontrer accessoirement les alcaloïdes dans les analyses toxicologiques. Mais, comme le public connaît les propriétés toxiques des médicaments à base d'opium et de plusieurs des alcaloïdes qu'ils peuvent contenir, il en résulte que les tentatives de suicide ou d'empoisonnement ne sont pas rares.

Dans les empoisonnements par l'opium ou le laudanum, il va de soi qu'on doit avant tout rechercher les alcaloïdes qui s'y trouvent en plus grande quantité, la morphine et la narcotine.

Le public peut se procurer la *morphine* et ses sels, ainsi que la *codéine*, de sorte que ces substances ont été prises comme toxiques. Quant aux autres, qu'on n'administre que rarement en médecine, il est très difficile d'admettre leur emploi.

Les alcaloïdes sont dans l'opium à l'état de combinaison avec des acides, dont l'*acide méconique* est le plus caractéristique.

Dans les recherches toxicologiques, l'examen doit porter sur les matières vomies, sur le contenu du tube digestif, les fèces, l'urine; on ne doit pas négliger non plus les organes, particulièrement le foie; mais la morphine est rapidement éliminée par les urines.

Cette base résiste à la décomposition, et on a pu la retrouver après un assez long temps; dans une exhumation et une analyse faites après plus de six mois, Langonné, à Brest, a retrouvé la morphine dans le cadavre d'un homme empoisonné par du laudanum de Sydenham.

Cependant les réactions de la morphine et de l'acide méconique sont d'autant plus difficiles à produire que la décomposition est plus avancée.

Recherche toxicologique de la morphine. — C'est dans ce cas qu'on a fait au procédé de Stas le reproche de renfermer des causes d'erreur.

La morphine se sépare de ses sels à l'état amorphe, et sous cet état elle se dissout en partie dans l'éther ; mais elle devient très vite cristalline, et alors elle n'y est plus soluble, de sorte que l'éther qui l'a dissoute à l'état amorphe l'abandonne bientôt sous forme cristallisée.

D'un autre côté, la morphine est soluble dans les bases alcalines en excès ; on a proposé de la précipiter par la magnésie ; le précipité peut être traité par l'alcool absolu, l'alcool amylique ou le chloroforme, ses meilleurs dissolvants.

Dragendorff sépare les différents alcaloïdes et l'acide méconique, dans l'empoisonnement par l'opium, en suivant la marche ci-dessous.

Le liquide acide est traité par la benzine, qui enlève la *méconine ;* ensuite par l'alcool amylique, qui dissout l'*acide méconique*. — On sépare le liquide ainsi traité, et on le neutralise par de l'ammoniaque ; on l'agite ensuite avec de la benzine, deux ou trois fois. Le résidu de l'évaporation des liqueurs benziniques renferme la *codéine*, la *narcotine* et la *thébaïne*. — Le liquide ammoniacal, traité ensuite par le chloroforme, lui cède une partie de la *morphine* et de la narcéine. — L'alcool amylique dissout le restant de ces alcaloïdes.

Caractères chimiques à établir. — Une fois les alcaloïdes isolés, on les caractérise par les réactifs qui leur sont propres (voir notre tableau, page 88).

Nous rappellerons ici les principales réactions de la morphine.

La solubilité dans les différents dissolvants a été différemment appréciée ; la voici d'après Dragendorff :

Pour dissoudre 1 partie de morphine, il faut :

Eau froide	1000 p.
Eau bouillante	500 »
Alcool absolu	40 »
Ether acétique	213 »
Chloroforme	60 ou 175
Alcool amylique	266 »

L'éther et la benzine en dissolvent très peu.

La morphine est soluble dans un excès de potasse et de

soude, beaucoup moins dans l'ammoniaque, qui en s'évaporant l'abandonne cristallisée.

L'*acide azotique pur* colore la morphine en orangé; il y a décoloration par sulfhydrate ammonique, et coloration rouge brun par le chlorure stanneux.

L'*acide sulfoazotique* la colore en bleu violacé, sensible à 1/100000;

L'acide *sulfomolybdique*, en violet, sensible à 1/500000.

Le *chlorure ferrique* colore en bleu les solutions *neutres* des sels de morphine; sensible jusqu'à 1/1500.

Les acides *iodique* et per-iodique sont réduits; l'iode mis en liberté se reconnait par l'empois d'amidon, qui se colore en bleu. L'acide iodique pouvant être réduit par d'autres substances, comme l'urine, la salive, il faut contrôler la réaction par le moyen de M. Lefort; en ajoutant de l'ammoniaque, la coloration devient plus foncée, presque noire avec la morphine; dans les autres cas, il y a décoloration.

Apomorphine. — C'est de la morphine déshydratée; récemment introduite dans la matière médicale et fort peu usitée. Cette base est soluble dans l'éther et le chloroforme; elle se colore, ainsi que son chlorhydrate, à l'air, en devenant verte; les solutions aqueuses et alcooliques sont vertes, la liqueur éthérée rouge pourpre, et la solution chloroformique violette.

L'*apomorphine* serait un vomitif puissant même en injection sous-cutanée, et un purgatif.

Si l'on soupçonnait qu'elle a été la cause d'accidents toxiques, on la rechercherait par la méthode de Stas.

La *codéine*, aujourd'hui très employée en médecine, peut être cause d'empoisonnements.

Elle est soluble dans 80 parties d'eau froide et 17 parties d'eau bouillante, très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, peu soluble dans les alcalis fixes et insoluble dans l'ammoniaque.

Elle se distingue facilement de la morphine par ce qui précède et l'absence de coloration par les principaux réactifs de la morphine.

1° L'acide sulfurique la dissout et finit par se colorer en bleu.

2° L'acide sulfomolybdique donne une couleur verte et bleue.

3° Le chlorure ferrique ne colore pas la codéine ; mais, si l'on ajoute de l'acide sulfurique, la coloration bleue apparaît.

L'*acide méconique* doit être recherché dans les empoisonnements par l'opium et le laudanum.

Pour cela, une partie des matières à examiner est desséchée au bain-marie, puis épuisée par l'alcool acidulé ; la liqueur alcoolique est filtrée et évaporée de même. Le résidu est traité par l'eau bouillante, on filtre de nouveau et on laisse refroidir pour séparer les corps gras ; on agite avec la benzine ; puis après séparation de cette benzine, mise à part, on fait bouillir le liquide, qu'on neutralise par une base (l'ammoniaque ou la magnésie). La liqueur contient un méconate, et le perchlorure de fer y développe une coloration rouge sang intense.

Cette coloration ne doit disparaître ni par la chaleur ni par l'acide chlorhydrique, ce qui aurait lieu avec un acétate.

Les sulfocyanures donnent la même coloration par les sels ferriques, mais le chlorure d'or les décolore.

Dans les empoisonnements par l'opium, en suivant le procédé de Stas, on peut obtenir la *narcotine*, qui est très soluble dans l'éther.

Réactions caractéristiques. — 1° L'acide sulfurique concentré la dissout avec couleur jaune, qui devient rouge avec des traces d'acide azotique. Si l'acide est étendu et qu'on chauffe, on a une liqueur verte.

2° Les hypochlorites donnent une coloration d'abord carmin, puis jaune.

3° La solution sulfurique chauffée se colore en rouge par le perchlorure de fer.

4° L'acide azotique fumant la colore en rouge, puis il l'oxyde en dégageant des vapeurs rutilantes, et finit par l'enflammer.

Empoisonnement par les strychnées.

La tribu des strychnées, de la famille des loganiacées, comprend des espèces remarquables par l'analogie de leurs

propriétés physiologiques ou toxiques. Leur action sur l'économie est due à des alcalis organiques, dont les principaux sont la *strychnine*, la *brucine* et la *curarine*.

Le Strychnos nux vomica (noix vomique) de l'Inde et de la Cochinchine, ainsi que les Strychnos tieuté, colubrina (bois de couleuvre), minor; l'Ignatia amara des Philippines (fève de Saint-Ignace), sont les principales sources de strychnine et de brucine.

Le curare est fourni par le Rouhamon Guianense, les Strychnos toxifera et autres de la Guyane et du haut Brésil.

Les empoisonnements par les divers produits pharmacologiques des strychnées sont assez fréquents, surtout par les alcaloïdes qu'on en retire, mais plus particulièrement par la *strychnine*.

On se sert en effet beaucoup de la noix vomique, mais surtout de la stychnine et de ses sels, pour la destruction des animaux malfaisants (rats, loups, renards, etc.). En France, la vente des poisons est entourée de quelques précautions; mais dans d'autres pays, comme en Angleterre, on peut s'en procurer facilement. On vend comme mort-aux-rats des poudres nommées *battle's vermin killer*, qui renferment par paquets de 1 gr. 30, de 0 gr. 10 à 0 gr. 15 de strychnine pure dans la fécule. Sans doute on y incorpore du noir de fumée ou du bleu de Prusse pour éveiller l'attention, mais cela n'empêche pas ces préparations de devenir la cause d'accidents, soit de servir à des suicides ou à des tentatives criminelles.

En Angleterre encore, et ailleurs, on a mis à profit l'extrême amertume des matières strychniques, pour économiser le houblon dans la préparation des bières.

La strychnine est un des poisons les plus redoutables, car des doses très faibles amènent une mort rapide. Elle est rapidement absorbée et éliminée partiellement par les urines.

Le foie paraît être l'organe où elle se localise le plus, de sorte qu'il faut la rechercher dans le sang et dans les organes riches en sang, dans le foie et plus tard dans les urines.

Si le poison a été inoculé par injection sous-cutanée, il sera difficile de le retrouver dans le sang et les organes ; on examinera la piqûre et les parties voisines.

Recherche toxicologique. — On peut suivre le procédé de Stas, mais en employant beaucoup d'éther, car la strychnine cristallise facilement et est alors peu soluble. On peut employer comme dissolvant la benzine ou le chloroforme.

Diverses modifications ont été apportées au procédé : d'après Janssen, le liquide alcoolique acide, qui provient du traitement des matières suspectes, à 70°, est évaporé à basse température. On sépare à mesure les corps gras et albuminoïdes, et on pousse l'évaporation jusqu'à sec, pour reprendre par très peu d'eau distillée. La solution aqueuse, acide, est traitée par du bicarbonate de soude en poudre fine jusqu'à saturation ; on filtre s'il y a lieu. La strychnine est en solution à la faveur de l'acide carbonique, mais en chauffant la liqueur elle se précipite à l'état impur ; on la redissout dans l'acide sulfurique, on filtre, et dans la solution de sulfate acide on ajoute du bicarbonate sodique, puis on agite avec six fois le volume d'éther. Le résidu éthéré est soumis à l'action des réactifs.

On peut suivre aussi la méthode de Rodgers et Girdwood. Les matières (comme le contenu de l'estomac et cet organe, ou le foie, le sang, etc.) sont épuisées par l'acide chlorhydrique très étendu ; on filtre, on évapore à sec au bain-marie, et le résidu est traité par l'alcool absolu. Le soluté alcoolique, filtré, est évaporé, et le nouveau résidu repris par l'eau. La liqueur aqueuse obtenue est précipitée par l'ammoniaque, puis agitée avec du chloroforme, qui dissout les alcaloïdes. Ce chloroforme évaporé laisse les bases à l'état impur ; on les traite par l'acide sulfurique concentré pour charbonner les matières étrangères ; on étend d'eau, on filtre, et on reprécipite par l'ammoniaque : cette fois, le chloroforme peut dissoudre l'alcaloïde pur, sur lequel on fait agir les réactifs caractéristiques.

Graham et W. Hofmann ont employé le noir animal à la recherche de la strychnine dans les bières ; ils ajoutaient 30 grammes de noir par litre, agitaient de temps en temps

pendant vingt-quatre heures et séparaient alors le charbon.

Le noir animal est lavé à l'eau, puis épuisé par l'alcool à 90° qui lui enlève la strychnine.

Ce procédé, que quelques auteurs ont étendu à la recherche d'autres alcaloïdes, ne me parait pas très recommandable.

Caractères chimiques de la strychnine. — La strychnine cristallise de l'alcool en octaèdres rectangulaires droits, anhydres et incolores. Elle a une saveur métallique et extrêmement amère, tellement diffusible que 1/600000 possède encore cette saveur caractéristique; l'eau en effet n'en dissout qu'une très faible quantité, 1/6680 à 15° et 1/2500 à l'ébullition.

L'alcool anhydre en dissout à peine; mais l'alcool à 80° est son véritable dissolvant; le chloroforme dissout également très bien la strychnine, l'éther très peu.

D'après Dragendorff, la solubilité de la strychnine dans quelques liquides serait : 100 parties d'alcool à 82° dissolvent 0,936 de strychnine; 100 parties de benzine, 0,607; 100 parties d'alcool amylique, 0,550; 100 parties d'éther, 0,080.

Le chlore gazeux produit dans une solution de strychnine un nuage blanc; la liqueur devient acide, et au bout de quelques instants on peut en retirer des filaments blancs élastiques.

Lorsqu'on dissout la strychnine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on y ajoute un corps oxydant, tel qu'acide plombique, bichromate, permanganate, etc., il se produit une belle coloration bleue, qui passe au violet, au rouge et enfin au jaune; ces colorations, tout à fait caractéristiques, sont très fugaces.

C'est le bichromate potassique qu'on emploie ordinairement pour produire cette réaction, sensible à 1/200000 d'alcaloïde.

Une bonne manière d'opérer consiste à ajouter sur le résidu d'alcaloïde, dans une soucoupe ou un verre de montre, une solution très étendue de bichromate, pour en imprégner seulement les cristaux; on décante l'excès de réactif, et on arrose alors avec l'acide sulfurique concentré, ou l'on touche avec une baguette de verre trempée dans l'acide.

On peut produire cette réaction si belle sur les filtres mêmes, le papier restant imprégné de la liqueur suspecte.

Sonnenschein a indiqué un autre réactif, l'*oxyde de cérium;* ce composé, mis en contact de la solution sulfurique de strychnine, produit la même coloration que le bichromate, et la couleur est moins fugace; elle vire lentement au rouge cerise et persiste à cet état pendant plusieurs jours. Cette réaction réussit, d'après l'auteur, avec un millième de milligramme d'alcaloïde.

Comme on n'a pas sous la main l'oxyde de cérium aussi facilement que le bichromate, c'est à ce dernier qu'on donnera ordinairement la préférence. La réaction du bichromate n'est pas entravée par de petites quantités d'amidon, de dextrine, d'acide tartrique ou de crème de tartre, etc., mais le sucre peut masquer la réaction.

Le procédé de Stas et autres, que nous venons de faire connaître, éliminent très bien les corps étrangers.

La *curarine*, qui pourrait être confondue peut-être avec la strychnine, sera examinée plus loin.

La *strychnine* est un des alcaloïdes qui résistent le plus longtemps à la décomposition; les fermentations ne l'altèrent pas. Macadam prétend l'avoir retrouvée après trois ans dans des restes d'animaux empoisonnés, et tous les auteurs confirment ce fait, qui a une grande importance dans les recherches de chimie légale.

Dans les cas où il serait impossible d'extraire de la strychnine des parties anciennes d'un cadavre, on arriverait à obtenir un extrait qui servirait à des expériences physiologiques.

Les sels de strychnine, comme la strychnine elle-même, sont facilement cristallisables et employés quelquefois en médecine, principalement le sulfate, qui cristallise en prismes rectangulaires et est soluble dans 10 parties d'eau froide et fort soluble dans l'alcool.

La **Brucine** pourra se trouver dans les empoisonnements par les préparations des strychnées (noix vomique, etc.); moins toxique que la strychnine, on s'en est moins servi pour le suicide ou le crime.

On pourra la séparer des matières suspectes a l'aide de "un quelconque des procédés généraux indiqués.

On distinguera la *brucine* par ses caractères différentiels suivants :

Elle cristallise en prismes clino-rhombiques, efflorescents, pouvant fondre à 130° en une masse d'apparence cireuse. Elle a, comme la strychnine, une saveur âcre et extrêmement amère ; très soluble dans l'alcool absolu, le chloroforme, l'alcool amylique, la benzine ; insoluble dans l'éther.

Beaucoup plus soluble dans l'eau que la strychnine ; l'eau froide en dissout 1/850 et l'eau bouillante 1/500.

La *brucine* donne les réactions caractéristiques, avec :

Acide sulfurique concentré, coloration rose, puis verte.

Acide azotique, rouge vif ; cette teinte passe au violet par le chlorure stanneux. La réaction de l'acide azotique sur la brucine, ou réciproquement, est des plus sensibles : il suffit de 1/500000 d'acide azotique dans une liqueur pour qu'une coloration rose soit visible, quand même l'alcaloïde serait dilué à 1/1000 (Wormley).

Le chlorure d'or donne un précipité jaune qui passe au brun chocolat.

L'iode donne un précipité orangé d'iodo-brucine ;

Le brome, une coloration bleue.

On peut reconnaître un mélange de strychnine et de brucine, sans les séparer au préalable ; le résidu de l'évaporation sur une soucoupe blanche est arrosé avec de l'acide sulfurique contenant un peu d'acide azotique, et la coloration rouge, qui passe au jaune, indique la brucine. Si, à cette solution sulfurique, on vient à ajouter du bichromate potassique, il survient une coloration bleue caractéristique de la strychnine.

Noix vomique *et autres produits des strychnées.* — La présence simultanée des deux alcaloïdes doit faire admettre que l'empoisonnement a eu lieu par un des produits naturels ou pharmaceutiques des strychnées.

Les essais préliminaires pourront dans ce cas permettre d'isoler des fragments de semences ou d'écorce (fig. 20) ; la *noix vomique*, plus souvent employée en poudre, a un tissu corné spécial, et la surface des graines est recouverte de poils brillants, soyeux et couchés.

La noix vomique est aplatie, ronde ou ovale, gris jaunâtre

et ombiliquée au centre; elle a été comparée à un bouton de guêtre (fig. 17 et 18).

Fig. 17. — Noix vomique, face antérieure.

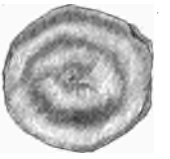


Fig. 18. — Noix vomique, face postérieure.

La *fève de Saint-Ignace* a le volume d'un gland de chêne et des contours polyédriques (fig. 19); le périsperme est mince,

Fig. 19. — Fève de St-Ignace, grandeur naturelle.

Fig. 20. — Ecorce de strychnos.

membraneux ; l'amande est cornée et creusée au centre d'une cavité où se trouve un embryon laminaire.

Les débris de ces graines auraient une grande amertume, due à la strychnine et à la brucine qu'elles renferment; on y rechercherait les alcaloïdes.

Curare et curarine.

Le curare est une matière extractive qui est employée par certaines peuplades de l'Amérique du Sud pour empoisonner les flèches destinées à la guerre ou à la chasse. Il présente ordinairement l'aspect d'un extrait sec, brun noir, d'une odeur aromatique assez agréable; celui qui arrive des bords de l'Amazone dans de petits pots d'argile possède cet aspect et cette odeur; il paraît être plus actif que celui des provinces méridionales du Brésil. Cet extrait

se conserve pendant très longtemps, en gardant ses propriétés et ses caractères chimiques.

Une solution de curare, et à plus forte raison de *curarine*, introduite dans le sang, détermine la mort avec une rapidité foudroyante. Il est bien difficile d'admettre que le chimiste pourra réussir à extraire l'alcaloïde du sang d'un animal qui aura succombé, par exemple, à la suite d'une blessure produite par une flèche.

Le curare a été essayé en médecine contre le tétanos, la rage et comme contre-poison de la strychnine ; on le fait servir aussi à des expériences physiologiques; par suite, des accidents ou suicides peuvent se produire avec ce dangereux poison. Le curare et la *curarine* n'ont pas été l'instrument d'un crime constaté, au moins dans les pays civilisés.

La *curarine* est vingt fois plus active que le curare; elle est difficilement absorbable par le tube digestif; dans le cas d'absorption et d'empoisonnement, les urines sont diabétiques.

Recherche toxicologique. — Avant d'opérer cette recherche, il faut connaître l'action des dissolvants sur le curare ou la curarine.

Dragendorff, qui a réussi à retirer la curarine dans un cas où on l'avait administrée comme contre-poison de la strychnine, indique les moyens de distinguer la curarine de la strychnine, seul alcaloïde avec lequel elle pourrait être confondue chimiquement :

a. Une solution sulfurique renfermant de la curarine n'abandonne pas de traces à l'éther, ni à la benzine, ni à l'essence de pétrole.

L'alcool amylique et le chloroforme n'en dissolvent que des traces.

b. La solution, neutralisée par l'ammoniaque ou par la magnésie, ne cède rien non plus aux dissolvants ci-dessus.

c. L'alcool à 95° dissout toute la curarine de la solution précédente (*b*) évaporée et séchée.

d. Le résidu laissé par l'évaporation de l'alcool est soluble dans l'eau distillée.

e. La solution aqueuse, encore évaporée, cède à l'alcool

le principe actif dans un état de pureté suffisant pour le consacrer soit aux expérimentations physiologiques, soit aux réactions chimiques.

f. La *curarine* est insoluble dans l'éther et la benzine ; elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle se dissout aussi dans le chloroforme, mais en moindre quantité. Ses sels sont cristallisables.

On doit faire porter l'extraction du poison sur le contenu de l'estomac et des intestins, sur le sang, le foie, la rate et l'urine.

Les matières vomies et le contenu des organes doivent être desséchés avant d'être épuisés par l'alcool acidulé ; les liquides alcooliques évaporés donnent un extrait impur, que l'on reprend par l'eau pour obtenir un second extrait. Celui-ci, repris par l'alcool (ou par le chloroforme), est soumis aux réactions indiquées plus haut, jusqu'à concentration suffisante du principe actif.

Caractères chimiques. — Le seul réactif colorant qui distingue le curare et la *curarine* de la strychnine, c'est l'acide sulfurique pur, qui donne une *belle coloration bleue*. Il peut arriver que la teinte apparaisse seulement en violet rouge, avec les extraits impurs ; mais, en tout cas, cette coloration est bien différente de celle de la strychnine, qui n'est bleue qu'avec le bichromate.

L'*acide azotique* concentré produit une couleur pourpre.

L'*acide sulfurique* et le *bichromate* se comportent comme avec la strychnine ; mais la coloration est plus persistante.

L'*acide sulfurique*, légèrement nitrique (réactif d'Erdmann), colore la *curarine* en violet ; on voit qu'il a des réactions communes avec la strychnine et la brucine, qui pourraient laisser des doutes, mais ces doutes seraient levés par les épreuves physiologiques ; la curarine et la strychnine sont deux poisons neurotiques ; mais cette dernière est tétanique, l'autre ne l'est pas.

L'**Igasurine**, alcaloïde trouvé dans la noix vomique, se rapproche de la brucine et en présente les propriétés physiologiques, ainsi que les caractères chimiques.

Antiarine. — Dans certains pays (Malaisie, etc.), les flèches sont trempées dans le suc laiteux de l'*antiaris toxi-*

caria; le principe actif de ce suc, qu'on a nommé *antiarine*, y est, dit-on, accompagné de *strychnine!* C'est une glucoside, non azotée, cristallisable en écailles incolores, neutres, fondant à 225°; soluble dans 250 parties d'eau froide et dans 27 parties d'eau bouillante; dans 70 parties d'alcool et presque insoluble dans l'éther; les acides la dissolvent sans la colorer; elle ne présente pas de réaction chimique spéciale. Sa saveur est très amère.

C'est à l'expérimentation physiologique qu'on devrait recourir dans le cas où l'on soupçonnerait un empoisonnement par l'*upas antiar.*

L'**upas tieuté** ou radja est le suc desséché du Strychnos tieuté, plante grimpante des forêts de Java.

Pelletier et Caventon y ont trouvé de la strychnine et de la brucine.

Les effets toxiques de l'upas tieuté sont identiques à ceux des strychniques.

N'boundou (*poison d'épreuve du Gabon*). — La plante qui fournit ce poison est un arbuste qu'on rencontre au Gabon, au cap Lopez et sur les bords de la rivière Como.

On a longtemps ignoré sa place dans les classifications botaniques; mais on sait aujourd'hui que cette plante appartient aux Loganiacées et à la tribu des Strychnées; c'est le Strychnos Icaja.

Cet arbuste, qu'on nomme Icaja, Akazga dans le pays, possède une racine pivotante, longue de 50 à 70 centimètres, grosse comme le petit doigt. L'écorce est d'un rouge vif, et le bois, d'un blanc gris, est très dur; sa saveur est franchement amère.

C'est l'écorce qui parait être la partie la plus active; Fraser en a retiré un alcaloïde qu'il a nommé *akazgine.*

L'action physiologique de l'extrait aqueux ou alcoolique de cette racine se rapproche des effets de la brucine et de la strychnine, selon les doses et le mode d'administration.

Les extraits de la racine donnent, avec les réactifs généraux des alcaloïdes, des précipités caractéristiques.

Les médecins de la marine (Griffon du Bellay surtout) ont écrit sur le *m'boundou;* il a été aussi étudié par Pécholier et Saint-Pierre, par Peyré et Rabuteau. Martin, pharmacien

de la marine au Sénégal, y avait reconnu la présence de la strychnine et de la brucine; les essais que j'ai faits sur un morceau de racine ont confirmé ces résultats.

La recherche toxicologique de ce poison rentre donc dans ce que nous venons d'exposer relativement à l'empoisonnement par les strychnées.

Le **tanghin**, ou poison d'épreuve de Madagascar, paraît appartenir au *Tanghinia venenifera*, de la famille des Apocynées.

On apporte en Europe le fruit, de la grosseur d'une pêche et renfermant un noyau à surface rugueuse, contenant une amande formée de deux cotylédons charnus.

Toutes les parties du végétal paraissent très toxiques; c'est un poison musculaire, qui porte son action paralysante sur le cœur.

Ni Chatin, ni O. Henry n'ont pu isoler un principe cristallisé, mais une matière amorphe, *tanghinine*, d'une amertume prononcée, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, qui par l'acide acétique a pu donner de petits cristaux diclinorhombiques ; ne possédant pas les réactions des alcaloïdes, M. Chatin la considère comme un acide ou une glucoside.

C'est donc l'expérience physiologique qui, jusqu'à présent, pourrait être invoquée pour décider de l'intoxication par le *tanghin*. On peut en dire autant de l'*inée*, ou poison des *Pahouins*, tribu du Gabon, et fournie par le *Strophantus hispidus* (Apocynées). Ce poison, du même ordre que le tanghin, doit son action à un principe encore inconnu.

A propos des expériences physiologiques faites avec les alcaloïdes et homologues, un fait d'une gravité considérable a été annoncé par un chimiste italien, M. Selmi.

En traitant le cadavre d'une personne dont la mort était due à des causes naturelles, il a obtenu des produits cristallisés qui présentent les caractères généraux des alcaloïdes ; il les nomme des *ptomaïnes*.

Un autre expérimentateur, en opérant à basse température et dans le vide, a retiré une matière très amère et de saveur

piquante, qui, injectée sous la peau d'un lapin, lui a donné la mort rapidement.

Certaines substances de l'organisme réduisent l'acide iodique, les sulfocyanures de la salive et du suc pancréatique (Langonné, à Brest). Dans certains cas, la potasse a dégagé une matière ayant l'odeur de la *conicine*.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces faits, qui ont été vérifiés par plusieurs chimistes (ces matières se forment pendant la putréfaction et sont probablement dues à des transformations de composés cyanogénés si répandus dans les excrétions).

En attendant que la lumière se fasse sur ce sujet, s'il arrive qu'avec des viscères cadavériques on obtienne un produit alcaloïdique, qui ne donne pas franchement les réactions caractéristiques permettant de le classer, on devra rester dans un doute prudent, afin de n'avoir rien à se reprocher.

Empoisonnements par les solanées vireuses et leurs alcaloïdes.

Les alcaloïdes extraits des plantes de cette famille sont nombreux; nous avons parlé plus haut de la nicotine; les autres sont l'*atropine*, la *daturine*, l'*hyosciamine* et la *solanine*.

L'**atropine** et ses sels ont été introduits dans la thérapeutique, et leur emploi est devenu général; en outre, on a recours aux préparations de belladone, de datura, de jusquiame, qui contiennent les alcaloïdes en quantité variable.

L'intoxication peut être due aussi à des parties de plantes fraîches; des enfants ou même des adultes se sont empoisonnés avec les baies de belladone que l'on prenait pour des cerises noires (fig. 21) ou avec des racines de jusquiame confondues avec celles de persil.

Parmi les alcaloïdes, il n'y a que l'*atropine* qu'on puisse se procurer facilement, et en particulier son sulfate, si employé par les oculistes; la forte dilatation de la pupille qu'on veut produire est, dans le cas d'empoisonnement, le symptôme le plus caractéristique.

Recherche toxicologique. — Elle se fera de même, quelle

que soit la solanée vireuse ingérée, et elle se résume dans la recherche de l'*atropine*.

Si l'empoisonnement avait eu lieu par les baies de belladone, on pourrait retrouver dans le tube digestif ou dans les vomissements des fragments de ces fruits ou de leurs

Fig. 21. — Atropa belladona.

graines, qui ont un aspect caractéristique. Elles sont réniformes, grises et à surface rugueuse ; celles de *datura* sont plus grandes et noires. Les débris de feuilles pourront être plus ou moins facilement reconnus à leurs caractères botaniques.

D'autres fois, l'intoxication sera due à l'extrait de belladone ou de jusquiame (fig. 24-25) ; mais, quelle que soit la substance ingérée, le seul moyen scientifique d'analyse consiste dans la recherche de l'alcaloïde.

On suivra la méthode de Stas ou sa modification par Erdmann et Vilar, qui consiste essentiellement dans la substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide tartrique et de l'alcool amylique à l'éther.

Cependant l'atropine est également très soluble dans le chloroforme, dans l'alcool et dans l'éther, moins dans la benzine, si ce n'est à chaud.

L'eau acidulée par l'acide chlorhydrique enlève aux ma-

tières tout l'alcaloïde; cette solution neutralisée l'abandonne à son tour à l'alcool amylique, qui dissout en même temps les matières colorantes et grasses. La solution amylique filtrée est agitée avec de l'eau acidulée; l'alcaloïde passe

Fig. 22. — Datura stramonium.

Fig. 23. — Fruit de datura.

à l'état de solution chlorhydrique ou sulfurique, et l'alcool amylique surnage chargé des corps gras, etc. Le liquide acide, débarrassé de l'alcool amylique, par décantation et par le chloroforme, qui ne dissout pas le sel alcaloïdique, est neutralisé de nouveau et soumis alors à l'action d'un dissolvant approprié, éther ou chloroforme.

L'évaporation spontanée de ces solutions donne des résidus solides, cristallins, sur lesquels on fait agir les réactifs chimiques.

La recherche se fait de même, avec le sang ou avec l'urine.

Caractères chimiques. — L'atropine cristallise en prismes soyeux très fins, qui fondent à 80° en liquide transparent; elle se décompose en partie quand on la chauffe davantage,

et à 140° elle se volatilise; elle est aussi entraînée par les vapeurs d'eau et d'alcool amylique, ce qu'il est important de se rappeler dans les manipulations. Elle ne s'altère pas à l'air, possède une saveur amère et une réaction fortement alcaline.

Soluble dans 300 parties d'eau froide, 58 parties d'eau bouillante, le noir animal l'enlève à cette solution.

L'alcool ordinaire et l'alcool amylique la dissolvent en

Fig. 24. — Jusquiame (Hyosciamus niger).

Fig. 25. — Jusquiame (fruit).

toutes proportions; le chloroforme en prend 51/100 et l'éther seulement 3,6/100 à froid.

Le seul sel d'atropine employé est le sulfate, qu'on obtient cristallisé ou amorphe.

L'atropine est très difficile à caractériser, car elle possède des réactions communes à d'autres alcaloïdes; elle est précipitée de ses dissolutions par les réactifs généraux; les plus sensibles sont :

Iodure de potassium : précipite 1/8000;

Phosphomolybdate : précipite 1/5000;

Iodure de mercure et potassium : précipite 1/4000.

L'acide azotique colore l'atropine en jaune orangé; l'acide sulfurique la rougit, la brunit et la charbonne à chaud; en

nême temps, il se développe une odeur qui a été comparée u parfum de l'oranger, du prunier ou de la spirée.

Le chlorure d'or la précipite en jaune dans les liqueurs 1/1000.

Duboisine. — Comme appendice de l'atropine, nous de-

Fig. 26. — Duboisia myoporoïdes.

ns signaler un principe actif nouveau, extrait d'une plante mmune en la Nouvelle-Calédonie, le *Duboisia myoporoïdes* g. 26) que l'on peut classer dans les scrofulariacées ou les lanacées, familles très voisines (M. de Lanessan).

La *duboisine*, encore insuffisamment étudiée, possède des ractères communs avec l'atropine ou la daturine, mais e activité plus grande; elle dilate également très bien la

pupille, et son mode d'action toxicologique est identique avec celui de l'atropine.

La **solanine** a été retirée par M. Desfosse de divers solanum, et en particulier des germes et des tiges étiolées de pomme de terre. On traite les matières par l'eau acidulée et on précipite par un lait de chaux; le précipité, séché, est traité par l'alcool bouillant, on filtre et on évapore au bain-marie. L'évaporation donne une matière nacrée, de saveur amère et âcre. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froid, plus à chaud.

L'acide sulfurique la colore en rouge orangé passant au violet et au brun.

L'acide azotique la colore en jaune.

La solanine fait vomir; on a observé que les ruminants qui mangent des pommes de terre germées éprouvent des paralysies des extrémités postérieures.

La solanine est une *glucoside*; elle ne dilate pas la pupille comme les autres principes des solanées.

Ésérine ou physostygmine; fève de Calabar.

Le *Physostygma venenosum*, des Papillionacées (fig. 28) est une plante grimpante de la côte occidentale d'Afrique, on la trouve notamment au Vieux-Calabar, au Gabon, en Guinée. Les gousses, longues de 15 centimètres, renferment deux ou trois fèves assez grosses, de couleur brun foncé, présentant une marge (ou hile) profonde en lignes blanchâtres (fig. 27). L'amande, qui adhère fortement à l'épisperme, est blanche.

La fève de Calabar (*Eséré* des naturels) est un poison

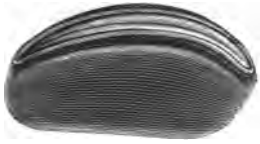


Fig. 27. — Fève de Calabar.

d'épreuve de cette contrée; importée en Europe vers 1846, elle a donné lieu à des empoisonnements accidentels.

mployée en oculistique, en raison de sa propriété de con-
'acter fortement la pupille, elle peut devenir l'objet de
rocès criminels.

L'*ésérine* ou *physotygmine* est le principe actif de la fève

Fig. 23. — Physotygma venenosum.

Calabar, étudiée par Hesse et Jobst, puis par Vée et
'en. Ces derniers l'ont obtenue en cristaux rhombiques
; aplatis avec des modifications sur les angles obtus. Elle
incolore, si elle est tout à fait pure; mais, à l'air et
s l'action des alcalis, elle prend une teinte rosée.
'ésérine fond à 60° et se décompose à 150°; peu soluble
s l'eau, de réaction alcaline, soluble dans l'alcool, l'éther
e chloroforme.
:lle forme avec les acides des sels solubles, qui se colorent

à l'air; le bromhydrate cristallise bien en étoiles et se colore moins que les autres.

L'acide sulfurique concentré colore l'ésérine en jaune, qui passe au rouge à la longue; l'addition d'eau bromée donne une teinte rouge brun.

Les hypochlorites la colorent en rouge.

Le chromate acide de potassium donne une coloration rouge sang, après quelques instants.

Le phospho-molybdate précipite une liqueur à 1/25000 d'ésérine.

L'eau bromée précipite en jaune une solution à 1/5000.

La coloration rouge que donnent les alcalis n'est pas permanente : elle passe au jaune, au vert et au bleu. Le chloroforme enlève la couleur, tandis que l'éther reste incolore.

Action physiologique. — L'ésérine est un poison violent; elle agit sur l'iris et détermine les contractions de cette membrane; elle rétrécit la pupille et exerce une action immédiate sur l'appareil accommodateur de la vision. C'est l'antagonisme de l'atropine.

Jusqu'à présent, on n'a employé que l'extrait alcoolique de fève de Calabar (Codex); le meilleur excipient de cet extrait est la glycérine, qui préserve l'ésérine de son altération à l'air et lui conserve ses propriétés actives.

L'ésérine, absorbée par la conjonctive ou par le tissu cellulaire hypodermique, peut causer la mort à la dose de quelques milligrammes; dans ce cas, les symptômes de l'empoisonnement précèdent la contraction des membranes de l'œil.

Elle détermine l'abolition graduelle des mouvements volontaires, le ralentissemment des battements du cœur, la gêne de la respiration jusqu'à l'asphyxie et la mort.

La recherche toxicologique s'en fera par le procédé de Stas.

Erythropléine. — L'*Erythrophlæum Guineense* est un grand arbre de la famille des Légumineuses, de la côte occidentale d'Afrique.

Son écorce est en morceaux à surface inégale d'un brun rougeâtre, dure, fibreuse, inodore; sa poudre détermine de violents éternuments.

Elle contient un alcaloïde, l'*erythrophéine*, isolée par MM. Galois et Hardy, et qui paraît être un poison du cœur au même titre que la digitaline amorphe.

L'arbre dont nous parlons porte les noms vulgaires de *Maucône*, *Bourane des Floupes*, *Tali*, etc. (fig. 29).

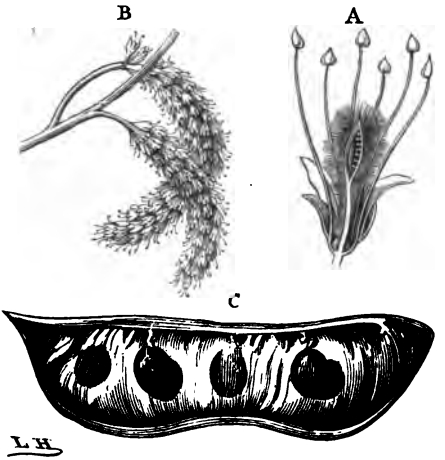


Fig. 29. — Erythroplæum Guineense ; fleurs et fruit.

On extrait l'alcaloïde par les méthodes classiques et particulièrement par celle de Stas.

L'erythrophléine est soluble dans l'eau, l'alcool, l'alcool amylique, etc., peu dans l'éther, le chloroforme ou la benzine; elle forme des sels cristallins.

Les solutions sont précipitées par :

Une solution concentrée de potasse (qui donne un précipité blanc, cristallin);

Une solution concentrée de chlorure platinique;

L'acide picrique (précipité jaune vert);

L'iodure ioduré (précipité jaune);

L'iodure de bismuth et cadmium (précipité jaune);

Le bichromate potassique (précipité jaune);

L'iodure de mercure et de potassium (précipité blanc);

Le bichlorure de mercure (précipité blanc);
Le chlorure d'or (précipité blanc);
Le chlorure de palladium (précipité blanc).

MM. Germain Sée et Bochefontaine viennent de faire des expériences nouvelles sur l'action physiologique et toxique de l'érythrophléine, qui agit sur le cœur et sur les mouvements respiratoires. Ces savants pensent qu'on pourra l'employer en médecine, pour combattre les accidents de l'asthme et de certaines maladies du cœur.

D'après leurs expériences sur les chiens, la dose de 1 milligramme par kilogramme de l'animal ne produit pas d'effets toxiques évidents; 1 milligramme 1/2, au contraire, par kilogramme est mortel au bout de quelques heures, car 2 centigrammes (20 milligrammes) ont tué en deux heures un chien du poids de 14 kil. 500.

Fig. 30. — Feuille de pilocarpus pennatifolius (Jaborandi).

Pilocarpine. — C'est le principe actif des *Pilocarpus*,

plantes de la famille des pipéracées dont les feuilles sont employées en médecine, depuis peu, en Europe, sous le nom de *jaborandi* (fig. 30).

L'infusion de ces feuilles produit sur l'économie des effets remarquables; le jaborandi est un très puissant sudorifique et sialagogue; c'est aussi un diurétique.

M. E. Hardy a extrait des feuilles la *pilocarpine*, qui résume les propriétés du jaborandi, et M. Petit a préparé cette base en cristaux donnant des sels cristallisables, l'azotate et le chlorhydrate particulièrement.

Le jaborandi et la pilocarpine possèdent les propriétés toxiques de l'ésérine (fève de Calabar) et partagent son effet sur les organes de la vision. On emploie les sels de pilocarpine pour le diagnostic et le traitement des maladies des yeux.

La pilocarpine est précipitée par les réactifs généraux des *alcaloïdes;* on ne connaît pas de réaction colorée spéciale.

Aconit et aconitine.

Les Aconits, de la famille des Renonculacées, sont des plantes très dangereuses, cultivées dans les jardins pour leurs belles inflorescences ; leurs racines pivotantes, qui ressemblent à celles de navet ou de raifort, peuvent causer des accidents (fig. 31).

La médecine fait usage de plusieurs préparations d'aconit, dont toutes les parties renferment un principe toxique, l'*aconitine*.

Dans les cas d'empoisonnement par la plante, on peut retrouver dans le tube digestif des débris de feuilles ou de racine, ainsi que dans les vomissements : ces débris ont une odeur désagréable lorsqu'on les chauffe et qu'on les triture; ils ont une saveur amère persistante.

L'absorption du poison se fait lentement, et on peut le retrouver dans le foie, la rate et dans l'urine.

Recherche toxicologique. — On pourra suivre exactement la marche indiquée plus haut pour la belladone et l'atropine. Le chloroforme, l'alcool amylique et l'éther peuvent enlever l'aconitine à ses solutions acides, mais non le pétrole.

L'aconitine est obtenue amorphe; elle est hydratée et re-

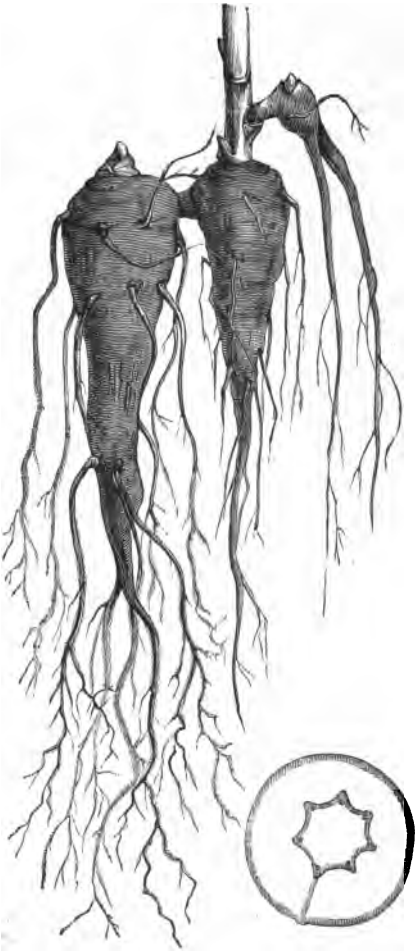


Fig. 31. — Racine d'aconit Napel et coupe transversale.

tient 25 0/0 d'eau; à 85°, elle fond, perd cette eau et devient anhydre.

M. Duquesnel a préparé, en suivant la méthode de Stas, de l'aconitine cristallisée.

Propriétés et réactions. — L'aconitine est incolore, cristallisable en tables rhombiques ou en prismes; elle sature les acides et donne des sels cristallisables.

L'aconitine est insoluble dans l'eau, même à 100°; elle se décompose à 130° et se volatilise en partie; elle est précipitée de ses sels solubles à l'état d'hydrate amorphe pulvérulent.

L'alcool, l'éther, le chloroforme la dissolvent très abondamment; l'alcool amylique et la benzine peuvent également en dissoudre; elle est insoluble dans la glycérine, les huiles de pétrole.

Les sels d'aconitine présentent les réactions générales des alcaloïdes et sont précipitables par le tannin, l'iodure ioduré de potassium, le bichlorure de mercure et de potassium, le phosphomolybdate, le chlorure d'or, l'acide picrique.

Les réactions spéciales font défaut; l'acide sulfurique concentré et chauffé avec l'aconitine la colore en jaune, qui passe au rouge violacé; mais cette réaction n'est pas facile à obtenir.

L'*action physiologique* est nécessaire et particulièrement la sensation de fourmillement sur la langue.

L'aconitine pure est très vénéneuse et détermine promptement la mort; 1 à 2 centigrammes suffisent pour tuer un chien. Elle exerce une action irritante sur les muqueuses; son absorption est très rapide : en agissant sur les centres nerveux, elle abolit la respiration, trouble les fonctions du cœur et arrête toutes les fonctions vitales. Il y a successivement salivation, nausées, fourmillements, sueurs, dilatation de la pupille, gêne de la respiration, dépression du pouls, affaiblissement de la sensibilité, et enfin la mort arrive avec une rapidité égale à l'effet des cyaniques et de la conine.

Les préparations d'aconit sont très employées en médecine, à cause de leur puissante action sédative, contre les affections rhumatismales et névralgiques, ainsi que comme emménagogue, antiherpétique, antiphthisique, etc.

La **delphine** est un alcaloïde retiré des semences du *Del-*

phinium staphysagria (Renonculacées), dont il représente le principe actif.

C'est une poudre blanche, de saveur âcre, qui n'a pas été obtenue cristallisée ; elle est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

C'est un violent poison, à propriétés homologues de la vératrine. L'acide sulfurique la colore en rouge? Un courant de chlore, dirigé sur la delphine fondue, la colore en vert, puis en brun.

La poudre de staphysaigre est employée contre la gale et pour détruire les insectes nuisibles. La delphine entre dans la formule des bains de Pennès. Cet alcaloïde pourrait donc être cause d'accidents, ou servir à des tentatives criminelles.

Une plante de la famille des Renonculacées, qui croît dans les Basses-Pyrénées, le *Thalictrum macrocarpum*, contient un alcaloïde, la *thalictrine*, qui vient d'être l'objet des recherches de MM. Doassans et Bochefontaine.

La thalictrine est une glucoside dont l'action tient de l'aconitine ; elle en a l'action physiologique, avec un peu moins d'activité. Dans un cas d'empoisonnement, on rechercherait la thalictrine en opérant comme pour l'aconitine.

Alcaloïdes des Colchicacées.

La **vératrine** existe dans divers végétaux dont les parties sont employées à des préparations pharmaceutiques très actives.

Citons seulement : le *Veratrum album* (fig. 32) dont le rhizome est connu en pharmacie sous le nom impropre de *racine d'ellébore blanc ;* le *Veratrum sabadilla*, dont les fruits et semences sont la *Cévadille des Antilles ;* enfin le *Schœnocaulon officinale* ou *Sabadilla officinalis*, dont les fruits ressemblent à un grain d'avoine enveloppé de sa balle et sont connus sous le nom de *Cévadille du Mexique.*

La *vératrine* du commerce est retirée surtout de la Cévadille du Mexique, qui en renferme le plus et qui contient en outre un autre alcaloïde, la *sabadilline.*

Ces alcaloïdes sont rapidement absorbés par le sang, et

leur élimination par les urines est très rapide; il faut donc examiner ces liquides, de même que les principaux organes sanguins.

La *vératrine* déterminant promptement des vomissements

Fig. 32. — Veratrum album.

énergiques, l'expert devra porter son attention sur les matières rejetées.

Recherche du poison. — Si l'empoisonnement a été produit par l'ingestion de poudre de Cévadille ou d'ellébore blanc, on peut retrouver ces matières dans les vomissements. Mais si l'intoxication est due à des solutions (teintures) usitées en médecine, ou par la *vératrine* en nature, alors il n'y a qu'à procéder par les méthodes ordinaires, en

observant les particularités qui résultent des caractères spéciaux des alcaloïdes que l'on recherche.

Fig. 33. — Rhyzome d'Ellebore.

On suivrait, par exemple, la méthode de Stas, en employant comme dissolvant des précipités le chloroforme ou l'essence de pétrole, soit même l'éther; mais la vératrine y est peu soluble.

On aurait, en même temps, la *sabadilline*, qui se distingue

par sa différence de solubilité dans l'eau et dans l'éther.

La vératrine exige 1000 parties d'eau ; la sabadilline 150 parties : elle est presque insoluble dans l'éther; mais elle cristallise plus facilement que la vératrine, qui cependant peut donner par évaporation spontanée d'une solution alcoolique des cristaux en prismes orthorhombiques.

Propriétés. — La *vératrine* fond à 115° et peut sublimer en partie à l'état cristallisé à une température plus élevée.

Elle est soluble dans 3 parties d'alcool, 2 parties de chloroforme, 10 parties d'alcool amylique ou d'éther.

Les acides donnent des sels solubles, difficilement cristallisables.

Les solutions sont précipitées par la potasse, la soude et l'ammoniaque, par les carbonates alcalins ; le précipité amorphe devient cristallin à la longue ; il se dissout en partie dans un excès du précipitant, excepté dans l'ammoniaque. Les bicarbonates ne les précipitent pas.

Les réactifs généraux des alcaloïdes les précipitent, mais la vératrine et ses solutions offrent des réactions toutes spéciales, qui permettent de la distinguer des autres alcaloïdes :

1° L'acide sulfurique à froid produit une réaction qui donne des couleurs successives, jaune, rouge et violet pourpré.

2° L'eau bromée la colore en rouge violet.

3° Chauffée avec l'acide chlorhydrique pur et concentré, la vératrine se colore en rouge vif un peu vineux.

Les réactions de l'acide sulfurique froid et de l'acide chlorhydrique bouillant permettent de reconnaître facilement 30 milligrammes de vératrine; elles donnent une coloration faible avec 20 milligrammes et douteuse avec 8 milligrammes sous l'action de l'acide sulfurique.

Aucun autre alcaloïde, jusqu'à présent, n'a donné avec l'acide chlorhydrique cette belle coloration rouge-vineux, persistante pendant plusieurs jours.

La vératrine ne se colore pas en rouge par l'acide azotique, à moins qu'elle ne soit impure.

Action physiologique. — La vératrine exerce une action irritante sur le tube digestif et sur toutes les muqueuses;

absorbée, elle produit de la prostration et ralentit la circulation; enfin, si la dose est assez élevée, on observe des contractures, des effets tétaniques, l'asphyxie et la mort.

Les petites quantités aspirées par les voies aériennes dans sa préparation ont produit, chez M. Delondre et ses ouvriers, des éternuments violents, une toux sèche, de l'ardeur au pharynx, de la transpiration subite et des coliques avec douleurs très vives, du scrotum à la région inguinale.

La vératrine a été employée dans le traitement de la pneumonie, dans les maladies nerveuses, le rhumatisme et les affections arthritiques.

La *jervine* a été retirée par M. Simon de l'ellébore blanc (Veratrum album), où elle existe concurremment avec la vératrine. Elle s'en distingue parce que l'acide sulfurique la colore en brun, qui verdit à la longue; l'acide chlorhydrique produit à froid une liqueur rouge brun, qui reste brune quand on la chauffe.

La *sabadilline* accompagne la vératrine dans les semences de Cévadille; mais cette base est bien moins active; elle se colore en orangé par l'acide sulfurique, mais en rouge à chaud par l'acide chlorhydrique.

La **colchicine** se retire des semences et des tubercules du Colchique d'automne (fig. 34); on emploie en médecine de nombreuses préparations de Colchique, qui doivent leur action physiologique à cette matière alcaloïdique.

La colchicine peut cristalliser en aiguilles déliées, qui seraient, d'après M. Oberlin, un produit de dédoublement de l'extrait obtenu par Geiger et Hesse, sous le nom de colchicine; M. Oberlin propose de le nommer *colchicéine*. C'est cette dernière qui cristallise et peut former des combinaisons définies.

Outre les caractères généraux des alcaloïdes, la colchicine et la colchicéine ont des réactions spéciales communes :

1° L'acide sulfurique les colore en jaune, puis en vert.

2° L'acide azotique les colore en violet, passant au vert;

3° L'acide azoto-sulfurique, en violet, devenant orangé par les alcalis.

La colchicine fond à 140°; elle se dissout dans l'eau; sa solution est neutre; elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, dans la benzine, le chloroforme, l'alcool amylique, les acides et les bases.

Fig. 34. — Colchicum automnale.

Elle est très vénéneuse quoique moins active que la vératrine. Elle détermine des vomissements et des selles qu'on doit traiter dans la recherche de l'alcaloïde.

Seigle ergoté. Ergotinine.

Ergotinine. — Les recherches chimiques sur le seigle ergoté (fig. 35), si nombreuses et si imparfaites jusqu'à ce jour, se sont enrichies par le travail de M. Tanret, qui a isolé un principe actif cristallisé, l'*ergotinine*, alcaloïde azoté, dont la composition exacte n'est pas encore déterminée.

L'auteur indique un mode d'extraction qui ne diffère que peu du procédé de Stas.

Fig. 35. — Epi de seigle ergoté.

Obtenue par évaporation rapide de la solution éthérée, l'ergotinine est spongieuse et jaunâtre; mais en solution alcoolique, par évaporation spontanée, elle donne de longues aiguilles cristallines, blanches, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, le chloroforme et l'alcool; à l'état amorphe, elle est plus soluble que cristallisée.

Sa réaction est faiblement alcaline; elle forme des sels difficilemeut cristallisables (sulfate, lactate); les solutions sont très fluorescentes et se colorent en vert à la lumière, puis en brun, et en rouge si les liqueurs sont acides.

L'ergotinine possède toutes les réactions des alcaloïdes et offre, comme réaction spécifique, de prendre une couleur rouge, violette et bleue, par l'acide sulfurique étendu de 1/7 d'eau dans la solution éthérée, ou une couleur rose en solution sucrée.

Le seigle ergoté contient en moyenne 1/1000 de son poids de cet alcaloïde, qui résume son action sur les hémorrhagies utérines.

La découverte de ce principe actif faci i-tera beaucoup les recherches médico-légales du seigle ergoté, notamment dans les cas d'intoxication par des farines qui en contiendraient une certaine quantité.

Empoisonnements par les champignons.

C'est presque toujours accidentellement qu'ont lieu ces empoisonnements; cependant ils peuvent être criminels, soit que le coupable ait introduit des champignons vénéneux dans des aliments, soit qu'il se soit servi des champignons comme véhicule d'un autre poison minéral ou organique.

Nous dirons donc tout d'abord qu'il faut toujours agir, dans le cas présent, comme s'il y avait un autre poison, et suivre la marche générale de recherche indiquée au chapitre II.

Nos connaissances sur la nature de l'agent ou des agents toxiques des champignons vénéneux sont encore très incomplètes, et l'on est obligé de recourir aux caractères botaniques du végétal ingéré. Une circonstance favorable, c'est la résistance au travail digestif que présentent les spores des champignons. On examinera donc avec soin, à la loupe et au microscope, les matières des vomissements et les déjections alvines, ainsi que le tube digestif dans le cas de mort.

Les experts ont généralement des connaissances suffisantes pour déterminer si le champignon ingéré appartient à une espèce vénéneuse ; mais, dans le doute, on aurait recours à un homme spécial, à un mycologue pour cette constatation.

Recherche chimique du poison. — La composition chimique des champignons est imparfaitement connue ; on sait qu'ils contiennent une forte proportion d'azote, des acides organiques (malique, citrique, fumarique), de la mannite, des principes aromatiques et des sels.

Mais, dans les espèces vénéneuses, on a trouvé des principes alcaloïdiques, à caractères peu tranchés, comme les amines et les alcaloïdes liquides : tels sont la *muscarine* et l'*amanitine* (ou bulbosine).

On sait, d'après Paulet, que dans les amanites vénéneuses le poison réside dans le suc du végétal ; que ce poison n'est pas volatilisable, puisque l'eau distillée de champignon est inoffensive ; que l'eau chaude, surtout salée ou acidulée, l'alcool, dissolvent le principe actif.

Il ne faut donc pas donner des boissons acides aux personnes qui auraient mangé des champignons vénéneux ; mais toutes les expériences prouvent que la macération avec l'eau salée ou mieux acidulée (vinaigre) enlève aux champignons leurs principes toxiques, qui sont de l'ordre des poisons alcaloïdiques ou aminiques.

En 1870, Schmiedeberg et Koppe ont découvert dans

l'*Agaricus muscaria* (Amanita muscaria) (fig. 36) un alcaloïde, qu'ils ont nommé *muscarine*.

Recherche chimique. — L'extrait alcoolique de l'Agaric, repris par l'eau, est précipité par l'acétate de plomb ammoniacal; on filtre, et la liqueur est encore évaporée en extrait après avoir été mélangée d'oxyde de plomb. On

Fig. 36. — Agaricus muscarius (fausse Oronge); figure extraite de Marchand : *Botanique cryptogamique.*

reprend par l'alcool absolu et on évapore en extrait; le résidu qui retient les alcalis à l'état d'acétates est redissous dans l'eau. On ajoute de l'acide sulfurique en excès et on agite avec de l'éther pour enlever l'acide acétique ; puis la liqueur est débarrassée d'acide sulfurique par l'hydrate de baryte ; on filtre la solutiou qui doit être encore légèrement acide et on précipite la *muscarine* par l'iodure de potassium et de mercure, ou de bismuth.

Pour extraire l'alcali du précipité, on dissout celui-ci dans l'acide sulfurique dilué; on ajoute de l'eau de baryte

et on fait passer un courant de gaz sulfurique pour précipiter le mercure. A la liqueur filtrée, on ajoute du sulfate d'argent pour précipiter l'acide iodhydrique; après nouvelle filtration, on a une solution de muscarine avec le petit excès de sel d'argent; on peut facilement l'en extraire et la purifier.

La *muscarine* cristallise en lamelles, lorsqu'on la dessèche sur l'acide sulfurique, car à l'air elle devient sirupeuse. Son chlorhydrate est très déliquescent; elle est soluble dans l'eau et l'alcool; sans saveur et sans odeur à froid, elle répand à 100° une odeur qui rappelle celle de tabac (c'est sans doute dû à la triméthylamine qui résulte de sa décomposition); elle n'est pas sublimable; elle possède des propriétés réductrices et précipite par les réactifs généraux des alcaloïdes.

Son action physiologique a été étudiée par Prévost, de Genève (voir *Journal de pharmacie*, tome XX, page 385).

M. Harnach a repris tout récemment l'étude de la *muscarine*, dont il a fait la synthèse, et il la considère comme identique avec l'*oxynévrine* ou *bétaïne* par la composition.

Il a reconnu avec Schmiedeberg que la *muscarine* est accompagnée d'un autre alcaloïde, l'*amanitine*, nom sous lequel Letellier, Apaiger et Wiggers avaient désigné le principe actif des agarics vénéneux.

La *muscarine* brute, sirupeuse, est transformée en chlorhydrate qu'on fait cristalliser; si alors on exprime entre des doubles de papier à filtrer, le *chlorhydrate d'amanitine* reste solide, tandis que le *chlorhydrate de muscarine*, très déliquescent, imbibe le papier, d'où on peut le retirer par lavage ; en transformant les deux sels en chloraurates par le chlorum d'or, on peut les purifier complètement par cristallisation, le sel de muscarine étant beaucoup plus soluble que celui d'amanitine.

Le chloroplatinate de muscarine est facile à purifier par cristallisation dans l'eau ; décomposé par le chlorure de potassium, il fournit le chlorhydrate de muscarine ; ce sel, dissous dans l'alcool, cristallise facilement quand on ajoute du chloroforme à la liqueur. Traité par l'oxyde d'argent

humide, il donne de l'hydrate d'oxyde de muscarine ($C^5H^{13}AzO^2,H^2O$).

L'*amanitine*, qui serait de même composition que la nevrine ($C^5H^{15}AzO^2$), deviendrait par oxydation de la *muscarine;* leur mélange constitue le poison des *Amanita* (Oronges), mais la muscarine est beaucoup plus toxique que l'amanitine.

Propriétés de la muscarine. — Elle a une réaction fortement alcaline ; elle précipite, comme l'ammoniaque les sels métalliques (fer, cuivre, etc.).

Soluble dans l'eau et dans l'alcool, elle est insoluble dans l'éther. Chauffée, elle brunit entre 80° et 100° ; elle fond, puis se décompose en brûlant et dégageant une odeur de tabac.

Chauffée avec la potasse, elle dégage une vapeur à odeur de poisson (triméthylamine) et ensuite d'ammoniaque.

Les solutions, un peu concentrées, sont précipitées par le tannin, mais non par l'acide picrique, le chlorure platinique, le ferrocyanure. Elles précipitent par l'iodure de mercure et de potassium, l'iodure de bismuth et de potassium ; elles réduisent l'acide sulfomolybdique.

La muscarine forme des combinaisons cristallines avec le chlorure d'or et le chlorure de platine ; tous les sels sont cristallisables et déliquescents.

Expériences physiologiques. — Dans le cas d'empoisonnement par les champignons, après les recherches chimiques faites par le procédé que nous avons décrit, soit par la méthode de Stas, qu'on ait obtenu un sel cristallisé ou seulement un extrait alcoolique, il faudra procéder à des expériences physiologiques.

Par injection sous-cutanée, la plus petite quantité de *muscarine* fait cesser les battements du cœur chez les grenouilles, et une injection d'atropine les rétablit.

Les effets toxiques sont à ce point de vue rapprochés de ceux de la fève de Calabar (ésérine), qui a pour antagoniste la belladone.

CHAPITRE V

SUBSTANCES DIVERSES D'ORIGINE ORGANIQUE

Nous réunissons dans ce chapitre la recherche d'un certain nombre de substances toxiques qui ne sont pas des alcaloïdes, mais qui s'en rapprochent par le mode d'action et surtout par la marche suivie pour les isoler des matières qui les renferment.

Telles sont d'abord la *digitaline*, la *picrotoxine* et d'autres glucosides, puis des substances dont la place, au point de vue toxicologique ou chimique, est encore peu certaine : telles sont la *cantharidine* et la *santonine*, la *nitro-glycérine*, qui, chimiquement, est un éther, et que certains auteurs réunissent aux ammoniaques composées dérivées des corps nitrés, comme l'*aniline*, qui dérive de la nitrobenzine.

Enfin nous comprendrons encore dans ce chapitre l'*acide phénique* ou *phénol* et ses homologues. Ce qui nous conduira à étudier, dans le chapitre suivant, les acides organiques véritables.

§ 1. — Digitaline.

Toutes les parties de la *Digitale pourprée* (fig. 37) contiennent deux principes actifs, qu'on nomme *digitaline* et *digitaléine;* on les extrait surtout des feuilles et des semences. Depuis longtemps, on administre en médecine les granules de digitaline de 1 milligramme, qui ont remplacé généralement les anciennes préparations de digitale, telles que : in-

fusion, teintures alcoolique et éthérée, extrait, poudre de feuilles, etc., qui toutes peuvent devenir toxiques, comme la digitaline.

Les accidents, à la suite de leur administration, sont fréquents; il y en a eu de mortels.

La digitaline a fait le sujet d'une cause célèbre (affaire Couty de La Pommeraie).

La recherche d'un empoisonnement par la digitaline est toujours une opération délicate et difficile, car les lésions anatomiques, aussi bien que les symptômes, n'ont rien de bien caractéristique ni de spécial à ce toxique. On connaît d'autres agents qui ont la même action sur le cœur et qui provoquent aussi des vomissements et des évacuations; il en est de même de la dilatation de l'orifice pupillaire.

Dans le cas où l'empoisonnement aurait eu pour cause l'ingestion de feuilles ou de poudre de feuilles (fig. 37-38), de suc exprimé, il serait possible de retrouver des débris de la plante dans les matières vomies et dans les déjections; mais toujours il sera nécessaire de déterminer la nature chimique du principe toxique, d'isoler la digitaline plus ou moins pure.

Lorsqu'on aura pu extraire ainsi un corps présentant les caractères chimiques de la digitaline, alors il y aura lieu de faire des expériences physiologiques confirmatives.

La *digitaline* passe difficilement dans l'urine, quoique résistant assez longtemps à la décomposition. Si, comme on semble l'admettre, elle est décomposée dans le sang, on ne saurait la retrouver dans les organes sanguins; ce n'est donc que dans les vomissements et les déjections alvines, ainsi que dans l'estomac et le tube intestinal, qu'il faut la rechercher.

Les principes actifs de la digitale ne sont pas azotés, et ce ne sont pas non plus des glucosides. Leur étude, bien faite aujourd'hui, était d'autant plus difficile que l'on trouve dans le commerce deux produits dont les réactions sont fort différentes.

La *digitaline française* est insoluble dans l'eau et se colore en vert-pré par l'acide chlorhydrique. La *digitaline allemande* est soluble dans l'eau et ne se colore qu'en jaune fauve par l'acide chlorhydrique.

D'après Nativelle, la digitaline française est un mélange de trois substances : une amorphe et résineuse, inactive;

Fig. 37. — Digitale pourprée.

Fig. 38. — Feuille de digitale.

ıne cristallisable et insoluble dans l'eau, mais soluble dans 'éther et le chloroforme : c'est la *digitaline*; une troisième oluble dans l'eau, la *digitaléine*, d'une activité comparable

à la digitaline. Par suite, la digitaline allemande ne serait qu'un mélange d'impuretés et de *digitaléine*.

Recherche toxicologique.— Pour extraire la digitaline des matières suspectes, on peut suivre la méthode de Stas modifiée par Otto, c'est-à-dire traiter les solutions acides par l'éther.

On pourrait, dans certains cas, obtenir ainsi soit de la colchicine, soit de la picrotoxine ; mais on les distinguerait facilement d'après leurs caractères respectifs. Cependant, comme l'éther dissout mal la digitaline, il vaut mieux suivre le procédé de Dragendorff, qui n'est qu'une modification de celui de Stas.

On acidule les matières avec de l'acide sulfurique, ou mieux, si elles ne sont pas trop aqueuses, avec de l'acide acétique pur cristallisable, et on épuise par l'eau. On filtre et on agite la liqueur acide avec le pétrole qui enlève un grand nombre de substances étrangères; le résidu traité par la benzine bouillante lui cède la *digitaline*.

Lorsque cette dernière est enlevée par un certain nombre de traitements par la benzine, on agite le liquide avec le chloroforme, qui dissout la *digitaléine*.

M. Homolle conseille d'opérer comme suit :

On sépare par expression les liquides des parties solides; on dessèche ces dernières avec précaution et on les épuise par l'alcool à 95°. Les liqueurs alcooliques sont mélangées avec de l'hydrate plombique récemment précipité, puis, après quelques heures de contact, elles sont filtrées et évaporées à une basse température. Pendant l'évaporation, il se sépare des matières grasses et albuminoïdes, dont on se débarrasse par filtration sur un filtre mouillé. On continue l'évaporation lente jusqu'à consistance de sirop, et on agite avec du chloroforme jusqu'à épuisement des principes solubles. Le chloroforme est évaporé à l'air, peu à peu et par doses successives, dans la même capsule de porcelaine, pour concentrer le résidu sur une étroite surface.

Si ce résidu retenait encore des parties grasses, on le laverait avec de la benzine froide, en quantité la plus faible possible, pour ne pas entraîner de digitaline.

M. Homolle opère de même avec la partie liquide, et il réunit les deux produits.

Mais, si nous nous en référons à la méthode de Dragendorff et aux caractères de la digitaléine, nous devons admettre qu'il vaut mieux garder séparément les résidus des liquides et des solides, ce qui permet d'obtenir à part la digitaléine, qui doit se trouver plus particulièrement dans les liquides, puisqu'elle est soluble dans l'eau.

Caractères chimiques. — La *digitaline* forme des cristaux incolores, aiguillés, prismatiques, groupés en rosaces. Sa saveur est très amère; elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans 12 parties d'alcool à 90° et 6 parties à l'ébullition; l'éther la dissout très peu.

Le chloroforme est le meilleur dissolvant de la digitaline. Le chloral anhydre la dissout rapidement en prenant peu à peu une teinte rosée qui passe à la couleur vineuse, puis au vert-bleu foncé.

La digitaline est neutre : elle n'est pas azotée; mais sa composition chimique n'est pas bien établie.

Les réactions caractéristiques sont :

1° Acide chlorhydrique concentré : coloration jaune qui devient promptement vert foncé;

2° Acide sulfurique : coloration verte devenant rouge groseille par la vapeur de brome; l'eau rétablit la couleur verte;

3° Eau régale : coloration jaune qui passe au vert obscur;

4° Acide azoto-sulfurique : coloration rose terne qui passe au violet foncé;

5° Acide phosphorique : coloration jaune passant au rouge violacé.

La *digitaléine* est amorphe, très soluble dans l'eau et l'alcool étendu, difficilement soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle ne se dissout pas dans la benzine, mais elle est soluble facilement dans le chloroforme.

Les réactifs agissent sur elle de la façon suivante :

1° Acide chlorhydrique, la colore en brun verdâtre.

2° Acide sulfurique, coloration rouge devenant pourpre par vapeurs de brome; mais l'eau ne produit qu'une teinte vert mat.

La digitaline et la digitaléine ralentissent, comme on sait, l'activité cardiaque; une quantité très faible, 0 gr. 0012,

injectée sous la peau, produit ce caractère d'une manière très nette sur les grenouilles et sur les chiens.

Un certain nombre de substances présentent une action physiologique analogue à celle de la digitale ; il importe de savoir les distinguer.

1° La *convallamarine*, du Convallaria maialis ou Sceau de Salomon. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune, qui devient rouge brun et finit par prendre à l'air humide une teinte violette.

L'acide chlorhydrique se comporte comme avec la digitaline ; mais la convallamarine n'est pas précipitée par le tannin.

2° La *saponine* a été reconnue comme ayant des propriétés toxiques qui la rapprochent de la digitaline. Comme elle est très répandue aujourd'hui pour détacher et nettoyer les étoffes et les gants, sous le nom de *panamine*, il est utile d'en faire l'histoire abrégée et d'indiquer les moyens de la reconnaître dans un cas de médecine légale.

La *saponine* existe dans les plantes de la famille des Caryophyllées, dans les marrons d'Inde, et surtout dans l'écorce du Quillaia saponaria, vendue sous le nom de *bois de Panama*. On l'extrait des matières qui la contiennent par le procédé ordinaire de recherche des alcaloïdes ; l'alcool à 90°, à chaud, la dissout très bien et l'abandonne par évaporation en poudre amorphe, qu'on purifie par l'éther des matières grasses mélangées.

La *saponine* est soluble en toutes proportions dans l'eau (ce qui la distingue de la digitaline, mais non de la digitaléine), insoluble dans l'éther, un peu soluble dans la benzine et le pétrole, plus soluble dans le chloroforme et l'alcool amylique.

Sa saveur, d'abord douce, est ensuite astringente et âcre ; c'est un sternutatoire puissant.

Ses solutions sont précipitées par la baryte, par le tannin, l'acétate de plomb.

Sa propriété spéciale consiste à faire mousser l'eau comme un savon ; il suffit pour cela de 1/1000 de saponine dans l'eau. Elle émulsionne les résines, les huiles et corps gras, le camphre, etc.

La saponine se comporte comme la digitaline avec l'acide sulfurique bromé; seulement la coloration persiste plus longtemps, même après addition d'eau.

Elle ne se colore pas par l'acide chlorhydrique. De tous ces caractères, il résulte qu'il est facile de distinguer la saponine de la digitaline.

3° L'*elléborine* et l'*elléboréine* sont des principes actifs de la racine des Helleborus (Renonculacées) et produisent aussi l'irrégularité des pulsations et même l'arrêt du cœur dans la diastole.

Ce ne sont pas des alcaloïdes, mais des glucosides; l'*elléborine* est facilement soluble dans l'alcool et le chloroforme, difficilement dans l'eau et l'éther.

L'acide sulfurique concentré la colore lentement en violet.

L'*elléboréine* est soluble dans l'eau et précipite par le tannin et le phosphomolybdate.

Difficilement soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther; sa saveur est sucrée, puis amère; elle fait éternuer.

L'acide sulfurique la dissout en la colorant presque immédiatement en rouge foncé.

La solution chlorhydrique est incolore.

La *gratioline* est encore une glucoside extraite de la Gratiole, dont elle est le principe actif. On peut l'isoler par le procédé de Homolle. C'est un corps blanc, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle se dissout dans les acides et se colore en rouge par l'acide sulfurique. La potasse ou l'ammoniaque, qui ne la dissolvent pas, lui donnent une couleur verte.

Picrotoxine.

C'est le principe actif de la *coque du Levant* (Anamirta cocculus, des Ménispermées), qu'on trouve dans le commerce et qu'on emploie, comme procédé de pêche, pour enivrer le poisson dans les Indes, ainsi que pour communiquer à certaines bières une saveur amère et un effet enivrant.

En Angleterre, on vend publiquement un extrait de coque

du Levant pour ajouter à la bière, mais on n'a pas signalé d'empoisonnement.

Cependant la *picrotoxine* est un poison tétanique comme la strychnine et hyposthénique comme la digitale; mais l'autopsie ne révèle rien de particulier.

La *picrotoxine* est soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'où elle cristallise en prismes rectangulaires, groupés en choux-fleurs. Sa saveur est très amère; elle fond et peut sublimer à une température élevée. C'est une glucoside insoluble dans les acides, mais soluble dans les alcalis; elle se comporte comme un acide faible; elle réduit comme les glucoses la solution alcaline de tartrate cupro-potassique. A chaud, les alcalis la colorent comme les glucoses; elle n'est pas précipitée par les réactifs généraux des alcaloïdes.

Comme la digitaline, elle est enlevée aux solutions acides par l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique.

Recherche toxicologique. — C'est dans la bière que cette recherche a été effectuée; jusqu'à présent, s'il y a eu des empoisonnements par ce toxique, ils ont échappé à la justice.

Smith a employé le procédé suivant :

On évapore la bière en sirop clair et on ajoute par litre de bière 5 à 6 grammes de noir animal; on laisse en digestion pendant quelques heures.

On filtre et on lave le charbon; les eaux réunies sont précipitées jusqu'à refus par le sous-acétate de plomb; on filtre de nouveau le liquide, qui doit être le tiers en volume de la bière employée, et on l'agite avec de l'alcool amylique, tant qu'on peut dissoudre quelque chose.

On évapore à basse température les liqueurs amyliques, et le résidu obtenu est repris par l'alcool à 50°; on évapore de nouveau.

On reprend le nouveau résidu par de l'eau acidulée d'acide sulfurique, on décolore par le noir et on agite le liquide avec de l'éther.

L'évaporation spontanée de l'éther donne la picrotoxine.

Dragendorff a modifié cette méthode en précipitant l'excès d'acétate de plomb par le gaz sulfhydrique; le sulfure de plomb, en se précipitant, décolore très bien les liqueurs.

Cette manipulation a l'avantage de supprimer le charbon, dont l'emploi n'est pas trop à recommander dans les recherches toxicologiques.

Caractères chimiques distinctifs. — L'acide sulfurique concentré, à froid, donne avec la picrotoxine une couleur qui varie du jaune d'or au jaune safran. Si l'on ajoute du bichromate, il se développe une couleur verte violacée, puis vert-jaunâtre.

Si l'on mélange 3 parties de nitre à 1 de picrotoxine, qu'on mouille le mélange avec de l'acide sulfurique, puis qu'on ajoute de la soude en excès, on voit se produire une coloration rouge brique, puis rosée, très fugace.

On peut employer l'acide azotique chaud : quelques gouttes avec la picrotoxine donnent un résidu amorphe et couleur jaune-rougeâtre; ce résidu devient rouge-vif par la potasse, et rouge-sang à chaud.

La *coque du Levant*, qui vient des Indes orientales, est de la grosseur d'une petite noisette, ronde, noirâtre, ressemblant aux baies de laurier, ayant une saveur amère et âcre; elle cède à l'eau et à l'alcool son principe vénéneux.

§ 2. — Phénols.

Le *phénol* ordinaire, qui est connu aujourd'hui de tout le monde sous le nom d'*acide phénique*, est retiré du goudron de houille.

Aussitôt que l'on connut les propriétés antiputrides et désinfectantes de l'acide phénique, ainsi que son action insecticide et antipsorique, il acquit une vogue de plus en plus grande et s'éleva bientôt à l'état de panacée presque universelle, comme le camphre, qu'il n'a pas complètement détrôné, au moins comme parasiticide.

L'action du phénol sur les tissus vivants est des plus caustiques; aussi demande-t-il à être manié avec précaution. Cette causticité en fait un poison parfois très dangereux; il coagule le sang, l'albumine, ce qui fait qu'il blanchit les muqueuses et la peau; lorsqu'il est pur, il produit sur les tissus de véritables eschares. Mais cette

propriété le rend utile à la cautérisation des morsures venimeuses, des piqûres d'abeilles, d'insectes, et des plaies ou piqûres anatomiques. Dans l'art vétérinaire, il sert au traitement de plusieurs maladies chez les animaux.

Comme il empêche le développement des germes, il est employé avec avantage à la désinfection des plaies gangréneuses, des ulcères fétides; c'est à l'acide phénique qu'on attribue les propriétés antiseptiques des goudrons, particulièrement du coaltar (goudron de houille), du plâtre coaltaré et du coaltar saponiné.

Toujours à l'extérieur, on l'a usité dans le traitement d'une foule de maladies de la peau.

A l'intérieur, le phénol est aussi très employé, et sous toutes les formes pharmaceutiques : en solution aqueuse 1/1000 et plus, ou eau phéniquée; en solution alcoolique 1/10; dissous dans la glycérine, l'éther, le vinaigre. On a employé aussi les phénates, le *phénol sodique* de M. Bobœuf, en solution plus ou moins concentrée.

L'*acide phénique* a pris une grande place comme désinfectant et antiseptique.

Quoiqu'il soit difficile de s'empoisonner par méprise avec une substance dont l'odeur et la saveur sont fort désagréables, cependant cela est arrivé, et l'empoisonnement par l'acide phénique a été fréquent surtout en Angleterre; accidents presque toujours; mais Schezes cite un cas où on l'a fait avaler de force à un enfant dans une intention criminelle.

Les expériences sur les animaux ont démontré que ce corps possède des propriétés très énergiques, ce qui tient sans doute à la coagulation des matières albuminoïdes, se produisant déjà sous l'influence de solutions moyennement concentrées.

On a constaté une coloration blanche des parties en contact avec le toxique, des ecchymoses et des inflammations. L'urine est ictérique et manifeste les réactions des acides biliaires.

L'odeur de l'acide phénique se perçoit toujours; s'il y a doute, il suffit de chauffer les organes digestifs, le sang, etc., avec un peu d'acide sulfurique.

L'urine paraît en renfermer des traces; mais ce ne serait là un indice qu'au cas où il n'y aurait pas eu ingestion naturelle d'aliments ou de médicaments pouvant fournir ce corps.

Recherche toxicologique. — On sépare l'acide phénique des matières organiques en les soumettant à la distillation après addition d'acide sulfurique. On peut aussi l'isoler par l'action des dissolvants, suivant la méthode classique.

Le liquide distillé doit présenter une odeur caractéristique; l'acide phénique, étant peu soluble, se séparera en gouttelettes; mais il vaut mieux épuiser le liquide par l'éther et abandonner celui-ci à l'évaporation spontanée.

Une dissolution éthérée d'acide phénique donnera ce corps par évaporation spontanée de l'éther. Sur le résidu, on essayera les réactions caractéristiques du phénol :

Caractères chimiques de l'acide phénique. — Corps solide, s'il est pur; cristallisé en longues aiguilles prismatiques incolores, fusibles à 35°, bouillant à 186°.

Le plus souvent, il est coloré en rose ou en jaune rougeâtre; parfois liquide, s'il n'est pas très pur.

Le phénol a une odeur particulière, fade et nauséeuse, une saveur âcre et brûlante; très peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré.

Quoique se comportant comme un acide avec les alcalis, le phénol ne rougit pas la teinture bleue de tournesol.

Le phénol mis en contact avec l'acide azotique à 36° Baumé, produit une vive réaction d'où résulte la formation d'un nouveau composé qui est généralement désigné par le nom d'*acide picrique*, qui rappelle son amertume (πικρος, amer) (voir plus loin, page 168).

Le phénol additionné d'ammoniaque fournit une coloration bleue avec l'hypochlorite de chaux, et le sulfate ferrique colore en lilas une solution à 1/2000.

L'eau bromée : précipité blanc jaunâtre, même dans les solutions très étendues; 1/43000.

L'albumine et la gélatine sont précipitées.

Cette propriété lui est commune avec d'autres corps.

S'il est vrai que l'acide phénique se change en partie,

dans l'organisme, en *oxyphénols*, les réactions ci-dessus pourraient être remplacées par celles de ces homologues supérieurs et ainsi modifiées.

Les solutions se coloreraient à l'air en vert passant au brun noir; elles donneraient avec le perchlorure de fer une couleur verte passant au rouge foncé par addition d'un alcali.

Les agents oxydants, chlore, acide azotique, bichromate acidulé, donneraient la coloration verte.

La créosote, retirée du goudron de bois, agit sur l'économie comme l'acide phénique, et on pourra l'isoler des matières organiques par les mêmes moyens.

Aujourd'hui, à la créosote on substitue généralement l'acide phénique et son homologue supérieur, l'*acide crésylique*, retiré également du goudron de houille.

La *créosote* est un liquide huileux, incolore, mais se colorant au soleil; très caustique et à odeur forte et désagréable; densité = 1,037; plus dense que l'eau, qui en dissout très peu; soluble dans l'alcool et autres dissolvants; ne se solidifiant pas à — 27°.

On prétend distinguer la créosote d'avec le phénol par les caractères suivants :

A. 15 de phénol + 10 de collodion donnent une masse gélatineuse, tandis qu'avec la créosote le mélange reste liquide.

B. Le perchlorure de fer dans le phénol produit une coloration violette ou bleue, avec la créosote une coloration verte ou brune.

C. L'acide sulfurique se mêle à la créosote avec couleur pourpre.

D. L'acide azotique donne l'acide picrique avec le phénol. Si la créosote était l'acide crésylique, celui-ci donnerait une sorte d'acide picrique.

Thymol. — On a introduit depuis peu dans la parfumerie hygiénique un produit extrait de l'essence de thym et qu'on a nommé *acide thymique;* c'est l'homologue de l'acide phénique ou phénol; il peut aussi cristalliser en tables rhomboïdales.

On a tenté de le substituer au phénol comme antisep-

tique, désinfectant, cautérisant, avec l'avantage de l'odeur moins désagréable.

Le *thymol* ou *acide thymique* pourrait causer les mêmes accidents que le phénol, et sa recherche toxicologique s'effectuerait de même.

Voici ses principaux caractères :

Ce corps fond à 44° et bout vers 230°; peu soluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son odeur douce et faible est différente de celle de l'essence de thym ; sa saveur est piquante et poivrée.

Les réactions du thymol sont parallèles à celles du phénol.

Il donne, comme lui, des combinaisons alcalines solubles.

L'acide sulfurique dissout le thymol; si l'on ajoute un azotite ou qu'on traite par l'acide sulfoazotique, on a une coloration verte, puis bleue.

Si l'on verse le tout dans de l'eau, il se précipite une matière résineuse violette.

Santonine. — Cette matière, extraite des *semen-contra*, est employée vulgairement comme vermifuge. Elle intéresse la toxicologie, parce qu'elle provoque des accidents, surtout chez les enfants, et qu'on pourrait la rencontrer éventuellement à côté d'un autre toxique.

A la suite de l'administration d'une dose un peu forte de santonine, la peau devient passagèrement ictérique; l'urine renferme un corps qui se colore en rouge sous l'action d'un alcali fixe.

La *santonine* est un poison convulsivant, qui peut tuer par asphyxie dans les accès de convulsions chez les jeunes enfants.

Propriétés. — Elle cristallise en prismes rectangulaires droits, incolores, d'un éclat nacré, mais qui jaunissent à la lumière; elle fond à 136° et peut être sublimée.

La santonine est un peu amère, insoluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau bouillante, 1/250; l'éther en dissout peu à 15°, mais en plus grande quantité à 40°. L'alcool est son meilleur dissolvant, surtout à une douce chaleur.

La solution de santonine rougit légèrement le tournesol; elle s'unit aux bases et donne des sels cristallisables.

C'est un phénol triatomique.

Elle a une action réductrice sur le permanganate ou le bichromate acidulés.

La santonine, humectée avec une dissolution alcoolique de potasse, prend une coloration rouge fugace.

L'acide sulfurique la colore en rouge, puis en pourpre et en violet par addition de chlorure ferrique.

Recherche toxicologique. — La présence de la santonine ne pourrait entraver la recherche des alcaloïdes par les procédés autres que celui de Stas, car les liqueurs acides n'en dissolvent que de très faibles quantités.

La santonine en solution alcaline n'est pas dissoute par l'éther, ni par la benzine, le chloroforme, l'alcool amylique ; ces dissolvants ne s'en emparent que lorsqu'elle est à l'état de liberté.

L'alcool, son véritable dissolvant, entraînerait aussi les autres acides organiques ou minéraux, mais elle s'en distingue par les caractères qui lui sont propres.

La santonine à l'état de sel pourrait accompagner la picrotoxine ; on l'en séparerait par précipitation à l'aide de l'acétate de plomb.

On pourrait encore la confondre avec la cantharidine ; mais sa grande solubilité dans l'alcool et surtout la propriété vésicante de la cantharidine seraient des caractères assez tranchés.

Acide pyrogallique (pyrogallol). — C'est dans le paragraphe consacré aux phénols que nous plaçons ce corps, phénol triatomique, qui est très employé en photographie et pour teindre les cheveux.

Cet acide est vénéneux ; à la dose de 2 à 4 grammes en solution étendue, il détermine la mort. D'après M. Personne, il produit les mêmes symptômes que le phosphore, et comme celui-ci il enlève de l'oxygène au sang, en déterminant l'asphyxie plus ou moins rapidement selon la dose.

Propriétés. — Ce corps est sous forme d'aiguilles d'un blanc éclatant, s'il est conservé à l'abri de l'air humide ; sa saveur est très amère. Il fond à 115° et sublime à 210°, en se décomposant partiellement. Sa vapeur excite la toux.

L'acide pyrogallique est soluble dans 2 parties 1/2 d'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'air humide et les alcalis l'altèrent; sa solution aqueuse, qui est *neutre*, noircit à l'air.

La potasse la noircit par absorption rapide de l'oxygène, d'où son emploi dans l'analyse eudiométrique.

Si on le fait bouillir avec de la potasse, il forme des acides carbonique, acétique et oxalique.

Un lait de chaux colore la solution de pyrogallol en pourpre, puis en brun; les sels ferreux donnent une couleur bleu indigo, et le sel ferrique une couleur rouge.

L'acide pyrogallique réduit les solutions cupro-alcalines et celles des métaux précieux.

Il ne décompose pas les carbonates; dissous dans un carbonate alcalin, il se colore en brun à l'air.

L'acide pyrogallique se combine avec la gélatine et la caséine.

Le permanganate de potassium en solution concentrée l'oxyde et le décompose avec effervescence due à l'acide carbonique.

Recherche toxicologique. — Tous les caractères indiqués permettraient de reconnaître l'acide pyrogallique. Mais les symptômes physiologiques ont ici beaucoup de poids, puisqu'ils sont les mêmes que ceux de l'intoxication par le phosphore. Dans le cas d'empoisonnement par l'acide pyrogallique, les muqueuses buccale et œsophagienne sont colorées en brun, ainsi que l'urine, ce qu'on n'observe pas dans l'intoxication par le phosphore, où ce liquide est seulement chargé d'albumine.

Cantharidine et cantharides. — L'empoisonnement par les cantharides est assez fréquent, soit accidentellement, parce que le public se sert de ses préparations réputées aphrodisiaques, soit intentionnellement, pour provoquer des avortements; en sorte que des procès criminels compliqués peuvent résulter de l'ingestion de cantharides ou de son principe actif contenu dans les préparations variées.

Les cantharides sont administrées soit en poudre plus ou moins fine, où l'on voit briller des parcelles d'élytres de l'insecte, plus visibles encore à la loupe, soit en teinture al-

coolique ou éthérée. Elles sont appliquées à l'état de pommades, d'onguents, d'emplâtres.

Dans un but de débauche ou de crime, elles sont incorporées dans du chocolat, des confitures, des pastilles, ou la teinture alcoolique est ajoutée à des liqueurs de table offertes comme philtre amoureux.

Le principe toxique, la *cantharidine*, est 50 fois plus actif; on ne cite pas de cas où la cantharidine ait été employée pour provoquer des empoisonnements.

Opérations préliminaires. — L'action physiologique des cantharides doit être connue du chimiste-expert. Il se produit des vomissements souvent abondants, ce qui conduit à examiner ces matières avec un grand soin.

La bouche, l'œsophage et tout le tube intestinal, aussi loin que le poison a pénétré, sont le siège d'une vive inflammation; il y a des évacuations alvines, que l'on doit également examiner.

La *cantharidine* est absorbée et passe rapidement dans le sang et dans l'urine; il faudra donc la rechercher dans le foie, le cœur, le cerveau, le sang, le contenu de l'estomac, et dans l'urine, qui est alcaline et albumineuse.

Quand l'empoisonnement a eu lieu par l'administration de cantharides en poudre, on peut le reconnaître à la persistance des débris d'élytres d'un vert mordoré qu'on peut retrouver sur les muqueuses stomacale et intestinale. Si la mort est récente, on peut, par des lavages opérés à l'aide d'une pipette à eau distillée, entraîner les débris restés à la surface des muqueuses. Mais, s'il y a longtemps que le décès a eu lieu, il faut suivre les indications de Poumet, qui, après avoir détaché le tube intestinal, l'insuffle et le suspend, après avoir attaché un poids à une extrémité, pour effacer les plis.

Lorsqu'il est sec, on le découpe en fragments qu'on étale sur des plaques de verre ou de porcelaine, ou même sur des planches, pour le soumettre à une vérification attentive, en se servant, s'il est besoin, d'une forte loupe, pour retrouver les parties vertes chatoyantes des cantharides.

On peut retrouver ces traces dans un cadavre après plusieurs mois. Dans le cas où l'intestin n'offrirait plus assez

de résistance pour suivre exactement la manipulation de Poumet, on en étalerait les parties déchirées sur des plaques qu'on ferait sécher, pour les examiner ensuite.

La même dessiccation à l'air, ou dans un courant d'air chaud, peut s'effectuer sur les matières vomies ou rejetées par les selles.

L'existence de ces débris n'est qu'un indice ; il faut faire la preuve de leur origine organique et de leur nature toxique par l'analyse chimique et par l'expérience physiologique.

Recherche toxicologique. — La marche à suivre pour extraire la *cantharidine* des matières suspectes est différente selon les circonstances et varie selon les auteurs. Pendant longtemps, on a méconnu la nature chimique de la *cantharidine ;* envisagée comme un alcaloïde, puis comme un corps neutre, on sait aujourd'hui qu'elle a les caractères d'un acide ou plutôt d'un phénol, et que ses combinaisons alcalines sont aussi actives et aussi vésicantes qu'elle-même.

La cantharidine pure cristallise en tables rhomboïdales ou en prismes à quatre pans ; elle ne fond qu'à 210° et peut se sublimer en aiguilles. Elle est insoluble dans l'eau et dans le sulfure de carbone, soluble dans le chloroforme 1,20 0/0, la benzine 0,20, l'éther 0,11, l'alcool absolu 0,12.

Les acides la dissolvent également en petite quantité ; mais ce sont les bases qui la dissolvent le mieux et peuvent former des sels solubles cristallisables, ou des sels insolubles.

Ces sels sont très peu solubles dans l'acool et insolubles dans le chloroforme et dans l'éther ; cependant le cantharidate de chrome est soluble.

Les acides précipitent la cantharidine de ses sels.

Quoique la cantharidine ne soit volatile qu'à une température assez élevée, cependant elle est entraînée par la vapeur d'eau ou d'alcool à la distillation.

C'est sur l'ensemble de ces connaissances qu'on doit fonder les procédés d'extraction de la cantharidine.

A. On pourrait employer la méthode générale de Stas ; mais elle ne donnerait pas tout le principe actif, qui pourrait échapper s'il se trouvait en très petite quantité.

B. Husemann dessèche les matières, les triture et les épuise par l'alcool éthéré; ce liquide est concentré, puis desséché avec la magnésie; ce résidu, épuisé par l'éther, lui cède la cantharidine.

Ce procédé est aussi insuffisant que l'ancienne méthode de Barruel, qui épuisait aussi les matières desséchées par l'éther, ou mieux par le chloroforme.

On obtient ainsi des extraits très chargés de matières grasses, propres cependant à produire la vésication.

On pourrait en retirer la cantharidine par l'addition de potasse, qui transformerait la cantharidine en sel insoluble dans l'éther, ou le chloroforme, ou la benzine; ces liquides dissoudraient les corps gras. Le résidu serait traité par un acide, puis repris par le chloroforme; ce liquide donnerait la cantharidine par évaporation spontanée.

C. Dragendorff recommande le procédé suivant :

Les matières suspectes sont converties en une bouillie homogène, mélangées à de la magnésie et évaporées à sec. On épuise cette masse par l'éther, le chloroforme, la benzine, qui n'enlèvent que les corps étrangers. Le résidu de ce traitement est soumis à l'action de l'acide sulfurique au 10e et bouillant pendant quelques minutes.

Le liquide, en se refroidissant, donne la graisse figée à sa surface; on la sépare, et le liquide, filtré sur un filtre mouillé, est agité avec le tiers de son volume de chloroforme, traitement qu'on répète deux ou trois fois.

Les liqueurs chloroformiques sont réunies, lavées à l'eau pour enlever l'acide sulfurique, puis abandonnées à l'évaporation spontanée.

La partie insoluble dans l'acide sulfuriqne peut renfermer encore de la cantharidine ; on la dessèche et on l'épuise par le chloroforme.

L'évaporation du chloroforme donne rarement des cristaux, à cause des corps gras entraînés, mais ce résidu peut encore produire la vésication.

Si ce résidu est assez abondant, on en peut séparer les corps gras par un alcali soluble ou la magnésie, qui se combine à la cantharidine, laver à la benzine ou à l'éther et décomposer ensuite le cantharidate par un acide.

La cantharidine, soluble dans le chloroforme, peut alors cristalliser; si l'on a des cristaux, il est utile d'en conserver comme pièce de conviction.

Le sulfure de carbone, ne dissolvant pas la cantharidine, peut être employé pour en séparer les corps gras; mais il ne faudrait se servir que de sulfure purifié et distillé.

D. Le procédé de Dragendorff a été modifié, avec raison, par l'auteur lui-même, pour la recherche dans les organes, dans le sang et en général dans les tissus albuminoïdes; la cantharidine a une telle affinité pour les matières albuminoïdes qu'il faut détruire cette sorte de combinaison.

Il a employé pour traiter les matières une solution potassique au 15e, à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il se forme une masse fluide et homogène. Le liquide refroidi, on l'agite avec du chloroforme, qui n'enlève que des matières étrangères, puis on ajoute 4 à 5 volumes d'alcool et on sature par de l'acide sulfurique.

Le liquide, porté à l'ébullition, est filtré chaud, puis encore après refroidissement; on distille pour séparer l'alcool, et le résidu est soumis à l'action du chloroforme.

Les extraits chloroformiques sont traités comme nous l'avons dit plus haut.

On voit, de tout ce qui précède, que la fonction chimique de la cantharidine conduit à une méthode rationnelle de recherche par les alcalis, telle que la modification D suivie par Dragendorff pour son extraction du sang et des organes, qu'on peut appliquer à tous les cas.

Caractères chimiques particuliers. — La cantharidine, dissoute dans une faible quantité d'alcali, donne un sel qui cristallise par évaporation; la solution, moyennement concentrée, est précipitée:

Par les chlorures de calcium et de baryum, en blanc;

Par l'acétate de plomb (précipité cristallin), en blanc;

Par le chlorure mercurique et l'azotate d'argent, en blanc;

Par les sulfates de cuivre et de nickel, en vert;

Par les sels de cobalt, en rouge;

Par le chlorure de palladium, *précipité cristallin et soyeux.*

Traitée par l'acide sulfurique, la cantharidine se dissout;

si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition la dissolution acide et qu'on ajoute du bichromate, on observe une vive effervescence et on obtient une masse verte (Eboli). (Cette réaction peut s'expliquer par l'action oxydante de l'acide chromique, la cantharidine, moins de l'acide carbonique, est un alcool qui réduit l'acide chromique en oxyde vert de chrome).

Observations. — A. La cantharidine n'est pas toxique pour certains animaux; les *poulets*, *dindes*, *grenouilles* peuvent l'absorber impunément; mais elle est toxique pour les lapins, canards, chiens et chats. Ainsi la viande des poulets ou dindons auxquels on aura fait manger de la poudre de cantharides ou des cantharides pourra être toxique pour l'homme et pour les chiens, chats, lapins, canards.

B. On a retiré des cantharides un principe volatil; en soumettant à la distillation avec de la vapeur d'eau la poudre de cantharides, on a eu un liquide possédant une action vésicante. Rennard a démontré que cette action était due à la cantharidine entraînée par la vapeur d'eau.

Ce fait expliquerait l'action toxique de la célèbre *Aqua tofana*, que l'on obtenait en soumettant les cantharides à une distillation avec de l'alcool affaibli ou de l'eau.

C. L'expérience physiologique, c'est-à-dire l'effet vésicant, pourrait provenir d'une autre substance vésicante, qui serait surtout obtenue par le procédé d'extraction à l'aide des alcalis.

Telles sont les substances suivantes : l'*huile volatile de moutarde;* elle serait décomposée dans ce cas ou volatilisée.

Les principes de l'*Euphorbe* et du *Garou* ne résistent pas non plus à l'action de la potasse.

L'*anémonine* est dissoute par la potasse, mais le précipité par un acide a perdu ses propriétés vésicantes.

L'*anémonol* est l'huile âcre contenue dans l'eau distillée pulsatille des pharmacies, obtenue avec les divers anémones et qu'on en peut séparer à l'aide du chloroforme ou de l'éther; le résidu se comporte comme l'anémonine.

Le *cardol* est le principe vésicant des noix d'acajou (Anacardium occidentale, fig. 39); la potasse étendue ne le décompose pas, et on peut retirer, par l'acide sulfurique,

l'alcool ou le chloroforme, une substance qui détermine soit la vésication, soit au moins une forte rougeur.

Le cardol, qui est une huile, se différencie de la cantharidine, parce que la potasse le transforme en une masse visqueuse, qui se colore en rouge à l'air; la solution est

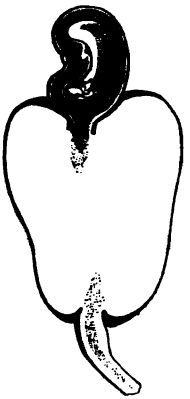


Fig. 39. — Fruit de l'Anacardium (noix d'acajou).

précipitée en blanc par le sous-acétate de plomb, mais ce précipité ne tarde pas à rougir au contact de l'air. L'acide sulfurique concentré colore le *cardol* en rouge en le dissolvant.

§ 3. — Nitroglycérine.

Ce composé nitré est préparé très en grand dans les fabriques d'agents explosifs, pour les besoins de la pyrotechnie; il en est de même de son mélange avec de la silice ou des sables, sous le nom de dynamite.

Les médecins homœopathes l'ont employé sous le nom de glonoïne, et on commence à l'essayer dans la médecine usuelle.

Action physiologique. — La nitroglycérine a sur les êtres vivants une action très énergique; on la considère comme un violent poison, homologue de la noix vomique.

Pelikan, Demme, Frield et Merrick, Alberts, etc., admettent que ce produit est très toxique; d'autres le contestent, Eulenberg, Vulpian; Husemann a observé une tentative d'empoisonnement sur l'homme.

En 1866, à l'arsenal de Wolwick, un individu avala une once d'une liqueur qu'il crut être du wiskey et qui était de la nitroglycérine employée pour essayer des obus. Ce malheureux mourut au bout de quatre heures, en proie à de violentes coliques et le corps couvert de taches noirâtres, ecchymotiques (*Journal de chimie médicale et de toxicologie*).

Une goutte sur la langue suffit pour donner une très forte migraine, et sa préparation provoque de violents maux de tête qui persistent un certain temps; il suffit de son contact avec l'épiderme des mains ou d'en respirer les vapeurs pour être atteint de ces accidents, que j'ai ressentis plusieurs fois.

On comprend que la dynamite puisse déterminer des effets semblables; les ouvriers d'artillerie qui préparent des cartouches de dynamite éprouvent de la migraine, des douleurs articulaires, des coliques, de la fièvre et de l'insomnie.

J'ai été témoin de ce fait au polygone d'artillerie à Brest en 1874.

Voici les moyens préventifs qui furent indiqués aux ouvriers :

Se préserver les voies respiratoires, et au besoin les yeux, par un masque de gaze-mousseline humide;

Se garantir les mains par des gants, et, si l'on se sert de ses mains nues, avoir les ongles coupés très ras;

Avant de quitter l'atelier, et surtout avant de manger, se laver les mains, et la figure au besoin, avec une eau savoneuse alcaline (savon vert).

En suspendant le travail de la dynamite, les accidents ne tardent pas à disparaître.

Propriétés. — C'est une huile incolore, sans odeur, de saveur sucrée, puis amère et brûlante; sa densité = 1,6. L'alcool, l'éther, l'alcool méthylique, l'éther acétique, etc., la dissolvent très facilement; ces solutions se conservent très bien et peuvent régénérer la trinitro-glycérine par l'addition de l'eau.

Cette huile, qu'on peut nommer la trinitrine (Berthelot), cristallise à 0° par un froid prolongé ou en dissolution éthérée. Ce sont des aiguilles prismatiques, qui ne reprennent leur fluidité que vers 8-10°.

Les acides la décomposent, mais surtout les alcalis, qui la convertissent en nitrates et glycérine.

Lorsqu'on chauffe la nitroglycérine, elle se volatilise à 100°, sans décomposition jusqu'à 185-200°, où elle bout, en dégageant des vapeurs jaunes. Elle prend feu par l'approche d'une flamme et brûle avec de petites décrépitations, comme un nitrate et une lueur jaune rougeâtre ou bleuâtre.

A 217°, elle déflagre violemment et surtout à 257°; au rouge, elle prend l'état sphéroïdal et se volatilise sans détoner.

Par le choc, cette huile détone très violemment, en se décomposant en acide carbonique, azote, vapeur d'eau et oxygène.

Lorsqu'on traite la nitroglycérine par l'acide sulfurique et qu'on ajoute de la brucine ou de l'aniline, on obtient une couleur rouge comme avec les azotates.

Chauffée avec un bisulfate, elle répand l'odeur caractéristique de l'acroléine.

Recherche toxicologique. — La nitroglycérine doit être recherchée dans le contenu du tube digestif, dans les matières vomies et, dans certains cas, dans les déjections alvines.

Elle ne paraît être résorbée que lentement, et on ne sait pas bien la nature des transformations qu'elle peut subir dans l'économie.

Son insolubilité dans l'eau et son état physique permettront de la retrouver, sous forme de gouttelettes huileuses, dans les muqueuses, et de l'isoler mécaniquement.

Weber a pu la retirer du contenu stomacal d'un cadavre entré déjà en putréfaction; il l'a recherchée en vain dans le foie, le sang et l'urine.

La nitroglycérine étant un corps gras, soluble dans tous les dissolvants neutres, pourra être séparée des matières étrangères par l'alcool très concentré ou par l'esprit-de-bois très pur; on pourrait encore employer l'alcool amylique ou l'éther acétique. L'éther et le chloroforme l'enlèveraient

également, mais ils dissolveraient une trop grande quantité de corps gras étrangers, qui pourraient gêner beaucoup.

Cependant il y a ici une circonstance favorable à la séparation de la nitroglycérine des autres corps gras : ceux-ci sont plus légers que l'eau, tandis que la nitroglycérine, d'une densité de 1,6, tombe au fond des liquides aqueux.

Il faut éviter l'emploi des bases et des corps réducteurs qui décomposeraient la nitroglycérine.

On ajoute aux matières suspectes de l'alcool absolu et on acidule faiblement; on laisse digérer à 40° pendant quelques heures en agitant de temps en temps, puis on filtre. On éloigne la plus grande partie de l'alcool par distillation au bain-marie; le liquide qui reste, 1/6 environ, peut avoir laissé déposer des gouttes huileuses ou de la graisse; on peut y ajouter un peu d'eau chaude, pour faire monter à la surface les corps gras étrangers, laisser refroidir, séparer les graisses figées et opérer comme suit : s'il y a des gouttelettes huileuses, les séparer; agiter le liquide avec de l'éther, isoler ce liquide et le faire évaporer spontanément afin qu'il abandonne le corps dissous.

Les graisses figées à la surface du liquide peuvent avoir entraîné de la nitroglycérine; on les traitera par l'alcool ou l'esprit-de-bois; le liquide alcoolique obtenu, évaporé, ou précipité par l'eau, abandonnera des gouttes huileuses de nitroglycérine.

Quand on aura le produit toxique, on en conservera quelques gouttes comme pièce de conviction, et on se servira du reste pour établir les caractères chimiques qui lui sont propres.

CHAPITRE VI

EMPOISONNEMENT PAR LES ACIDES

Ce chapitre comprend des corps souvent très dissemblables, soit par leur action physiologique, soit par leurs propriétés générales.

Ils font partie d'une grande classe de poisons qu'on a nommés *irritants* ou *corrosifs*, quoique plusieurs puissent donner la mort par eux-mêmes ou par leurs sels, sans produire d'action irritante (acide oxalique et oxalates).

Il en est, comme les acides minéraux, qui ne sont toxiques qu'à l'état de concentration, par un véritable effet de corrosion sur les tissus ; leurs sels acides sont dans le même cas ; mais leurs sels neutres peuvent souvent être pris à très haute dose sans inconvénient.

Les solutions étendues de ces acides ou de leurs sels acides peuvent être tolérées également en quantité notable.

Les acides organiques en général ne sont nuisibles que si on les administre en proportion très forte, et leurs sels n'ont pas ordinairement d'effet fâcheux.

Je m'occuperai d'abord des acides organiques, ce qui établira la suite naturelle du chapitre précédent, où nous avons vu des corps qui s'en rapprochent, tels que l'acide phénique et autres phénols.

§ 1. — Recherche des acides organiques.

Les acides ne peuvent être recherchés que sur le tube digestif et son contenu, ainsi que dans les vomissements;

ils ne peuvent pénétrer dans les organes que par l'intermédiaire du sang, et, comme alors ils seraient saturés par les alcalis que ce liquide renferme, il ne serait plus possible de rien affirmer.

Pour extraire les acides, il faut faire bouillir le tube digestif avec de l'eau distillée que l'on renouvelle jusqu'à ce que le liquide enlevé ne rougisse plus le bleu de tournesol.

Les liqueurs filtrées sont additionnées d'alcool pour précipiter certaines substances organiques; on filtre, et on y décèle les divers acides d'après les réactions que nous allons faire connaître dans l'étude particulière des plus importants.

Acide picrique. — Depuis quelques années, on emploie beaucoup cet acide dans la teinture, à cause de sa belle couleur jaune, et dans certaines brasseries, pour sa grande amertume, en place de houblon ; plusieurs picrates ont été employés en médecine.

A haute dose, l'acide picrique et les picrates peuvent donner la mort; administré à l'intérieur, il se diffuse facilement, ce qui se reconnait à la teinte ictérique que prennent les surfaces cutanées et à la coloration jaune des muscles et des points du tube digestif qui ont été en contact avec cet acide.

Cette coloration est un indice qui légitime la recherche; on y consacrera l'estomac, les parties supérieures du tube digestif, le foie, le sang, l'urine.

A dose mortelle, l'acide picrique décompose les globules sanguins.

Recherche toxicologique. — Les matières soumises à l'analyse sont divisées finement et mises à bouillir avec de l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique; la liqueur, filtrée bouillante, est évaporée au bain-marie et reprise par l'eau bouillante. Si l'on fait macérer de la laine blanche dans la solution, elle se colore bientôt en jaune indélébile à l'eau.

En raison de sa grande amertume, l'acide picrique a été employé par les brasseurs pour remplacer le houblon ; sa recherche dans la bière se fait à peu près de la même manière. On évapore à consistance de sirop, et on reprend par

quatre à cinq fois d'alcool à 95° acidulé par l'acide sulfurique; on filtre après vingt-quatre heures de repos, on évapore l'alcool et on traite le résidu pour y constater l'acide picrique.

L'éther, le pétrole, la benzine, le chloroforme, l'alcool amylique peuvent servir de dissolvants.

Caractères chimiques à établir. — Les dernières solutions évaporées laissent souvent déposer de petits cristaux jaunes qu'il est bon de garder comme pièce de conviction.

Les liqueurs sont essayées par les réactifs.

1° La potasse ou un sel de potassium agité avec la solution donne un précipité jaune de picrate potassique, qui, séché, détone par le choc ou par la chaleur.

2° Le cyanure de potassium alcalin, chauffé doucement avec la liqueur, produit une coloration *rouge intense*. On peut produire la même réaction avec le sulfhydrate ammonique. Cette réaction est sensible à 1/4000.

3° La glucose chauffée avec une solution alcaline étendue et de l'acide picrique donne une coloration rouge de sang.

4° Une solution de sulfate de cuivre ammoniacal est précipité en *vert* par l'acide picrique, même à 1/5000. Ce précipité cristallin, examiné à la lumière polarisée, présente de vifs reflets irisés.

Acide salicylique et salicylates. — Les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique, qui le rapprochent du phénol, dont il n'a pas l'odeur désagréable, lui ont acquis de nombreuses applications industrielles, économiques, hygiéniques et médicales.

L'emploi qu'on en fait pour la conservation des substances alimentaires, des boissons fermentées (comme les bières), met l'acide salicylique et les salicylates à la portée des mains inexpérimentées ou criminelles. A une dose qui dépasse 10 à 12 grammes, il peut occasionner de graves accidents; le salicylate de soude, qui est la préparation habituelle, n'a pas de saveur bien tranchée et peut donner lieu à des confusions ou faciliter de mauvaises intentions.

L'acide salicylique ingéré à l'état de salicylate passe rapidement dans l'urine et peut y être constaté vingt-cinq mi-

nutes après son administration ; l'élimination d'une forte dose se fait lentement et peu à peu.

Une portion passe en nature, une autre est transformée en salicine et en acide salicylurique ; une partie de l'acide salicylique donne aussi de l'acide oxalique, qui serait peut-être la cause de son effet toxique.

Propriétés. — Cristallisé dans l'eau, il se présente sous la forme d'aiguilles longues et déliées ; par évaporation spontanée d'une solution alcoolique, l'acide salicylique se dépose en prismes obliques à quatre pans très nets.

Une solution éthérée évaporée lentement le fournit en gros cristaux allongés.

Il fond à 158° et peut distiller sans altération. A 210-230°, avec de l'eau, il se dédouble en phénol et gaz carbonique.

Peu soluble dans l'eau froide, mais assez dans l'eau bouillante ; soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique.

Une solution de sulfate de cuivre y développe une belle coloration vert-émeraude.

Cette coloration est sensible avec le salicylate de soude à 1/2000.

Recherche toxicologique. — On recherchera l'acide salicylique dans les humeurs et en particulier dans l'urine.

On peut avoir aussi à constater la présence de l'acide salicylique dans la bière, le vin, etc.

M. Yvon a indiqué une méthode pour le retrouver dans le vin : il suffit de prendre 20 centimètres cubes de liquide dans un tube à essai, d'aciduler légèrement pour décomposer le salicylate, puis d'ajouter quelques centimètres cubes d'éther. On agite doucement, on puise l'éther avec une pipette et on le dépose à la surface d'une solution étendue de perchlorure de fer. Au point de séparation des deux surfaces, on voit apparaître une bande violette qui devient plus intense à mesure de l'évaporation de l'éther.

Ce procédé très simple peut servir pour reconnaître l'acide salicylique dans la bile, l'urine, le lait, etc.

S'il s'agit de traces très faibles et qu'on veuille doser l'acide, alors cette méthode qualitative est insuffisante ; M. Paul Cazeneuve recommande la marche suivante :

On prend un poids de matière où l'on veut isoler et doser l'acide salicylique, soit 100 centimètres cubes d'un liquide, qu'on acidule avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et qu'on fait concentrer, puis on ajoute 20 grammes de plâtre.

La dessiccation est faite au bain-marie et le résidu tassé dans un digesteur où on l'épuise par du chloroforme.

L'évaporation du chloroforme laisse un résidu que l'on reprend par l'eau bouillante; on filtre sur un filtre mouillé, et par le refroidissement on a des cristaux si la liqueur est assez concentrée et la quantité d'acide un peu forte. S'il y en a trop peu pour obtenir des cristaux, la réaction caractéristique avec le perchlorure de fer en décèlera toujours la présence.

Le perchlorure de fer étant également un réactif de l'acide phénique, il convient de distinguer ces deux acides. La limite de coloration est de 1/3000 pour l'acide phénique, tandis qu'elle peut aller jusqu'à 1/1000000 pour l'acide salicylique.

On peut découvrir ces acides par le réactif de Millon, azotate acide de mercure étendu de deux volumes d'eau.

5 à 10 gouttes du réactif mêlées à 20 centimètres cubes de solution de ces acides donnent à l'ébullition un précipité jaune d'un sous-sel de mercure, qui, redissous par l'acide azotique, produit une coloration rouge. On apprécie ainsi 12/000000 d'acide phénique et seulement 1/400000 d'acide salicylique.

Pour reconnaître l'acide phénique dans l'acide salicylique, la meilleure réaction est celle de l'ammoniaque et d'un hypochlorite; on obtient une coloration bleue avec 1/5000; rien de semblable ne se produit dans la solution à 1/000 d'acide salicylique.

Acide formique. — Le plus simple de tous les acides organiques, il a été d'abord rencontré dans les fourmis rouges, dont les piqûres font naître des ampoules sur les parties atteintes. C'est aussi à cet acide que les poils des orties doivent de produire ces vésicules brûlantes à la peau. L'acide formique existe dans un grand nombre de végétaux et se forme dans l'économie.

C'est un irritant et corrosif lorsqu'il est concentré; on l'a

employé en médecine, soit dilué et à l'intérieur contre le rhumatisme chronique, soit à l'extérieur sur des plaies ulcéreuses.

Les empoisonnements par l'acide formique sont peu probables ; néanmoins voici ses caractères distinctifs :

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur piquante, très corrosif, brûlant et vésicant ; densité = 1,22 à 0° ; bout à 100° et cristallise à 0° ; il ne reprend l'état liquide qu'à + 8°,6. Il se mêle à l'eau en toutes proportions ; les acides forts, comme l'acide sulfurique, le décomposent en eau et oxyde de carbone.

On reconnait l'acide formique et les formiates aux caractères suivants :

1° L'acide a une odeur piquante, qui se perçoit dans un formiate qu'on décompose par de l'acide sulfurique.

2° Les corps déshydratants, comme les acides sulfurique ou phosphorique, en dégagent de l'oxyde de carbone, qu'on peut enflammer en opérant dans un tube à essai.

3° Les agents oxydants décomposent l'acide formique en eau et acide carbonique.

Cette réaction, qui résulte d'une facile oxydation de l'acide, en fait un corps réducteur ; il réduit à l'ébullition l'azotate d'argent et transforme le bichlorure de mercure en protochlorure.

4° Sous l'influence des bases alcalines, il se transforme en carbonate, avec dégagement d'hydrogène.

5° Si l'on chauffe l'acide formique mélangé d'alcool avec de l'acide sulfurique, on obtient du formiate d'éthyle, caractérisé par un parfum de rhum.

Acide acétique. — Sous ce titre, on doit comprendre l'acide pur, acide acétique cristallisable, l'acide pyroligneux ou vinaigre de bois, le vinaigre ordinaire.

Ce dernier, employé comme condiment dans l'économie domestique, a certainement des propriétés irritantes, et, ingéré pur, il peut causer des indispositions plus ou moins sérieuses.

Le vinaigre de bois, beaucoup plus riche en acide acétique, causerait les mêmes accidents d'une façon plus grave.

Mais l'acide acétique véritable, l'acide cristallisable, très employé dans l'industrie maintenant, est un liquide d'une très grande causticité, qui ramollirait et gélatiniserait les parois œsophagiennes et stomacales.

L'acide acétique se transforme dans l'organisme, comme tous les acides organiques, et ne se retrouve pas dans l'urine; mais on l'a signalé dans quelques liquides de l'économie, et on en peut trouver dans l'estomac de petites quantités provenant des aliments; d'autre part, les lésions insignifiantes produites par le vinaigre et l'acide affaibli ne peuvent être des indices; il n'y a que le ramollissement des parties et l'analyse chimique, dans le cas où de notables quantités d'acide fort auraient été prises.

Recherches toxicologiques. — La distillation permet de séparer facilement cet acide des liquides et des matières organiques ; il faut ajouter au préalable un peu d'acide sulfurique pour décomposer les acétates qui se seraient formés. Mais on sait que la distillation peut entraîner également un grand nombre d'autres corps volatils, comme l'alcool, l'éther, etc.

La distillation peut être remplacée dans ces cas par la méthode d'extraction par l'alcool pur, qui dissout l'acide acétique et les acétates alcalins. Le résidu obtenu de l'évaporation du liquide alcoolique est neutralisé par la potasse ou la soude, évaporé à sec et distillé avec de l'acide phosphorique ; on obtient ainsi un produit pur, sur lequel on fait agir les réactifs, en se rappelant les caractères physiques et chimiques de l'acide acétique et des acétates.

Propriétés. — L'acide acétique est liquide, incolore, d'une odeur piquante spécifique et très connue, d'une saveur acide également connue de tout le monde : l'odeur et la saveur du vinaigre. L'acide cristallisable se solidifie à 0° et reste solide jusqu'à 17° ; il bout à 120°.

Mélangé d'alcool, il ne rougit pas le tournesol et ne décompose pas les carbonates.

On reconnaît l'acide acétique aux réactions suivantes :

1° L'action de l'acide sulfurique à chaud, qui le décompose, en dégageant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux ; le mélange noircit.

Cette réaction le distingue de l'acide formique, qui ne noircit pas et dégage de l'oxyde de carbone.

2° L'acide acétique et les acétates en solution concentrée produisent dans l'azotate d'argent un précipité blanc cristallin d'*acétate d'argent.*

3° Le précipité est plus soluble à chaud; mais, à l'ébullition, il n'y a pas réduction du métal, comme avec l'acide formique.

4° Lorsqu'on calcine un acétate alcalin avec un peu d'acide arsénieux, il se dégage des vapeurs blanches à odeur d'ail, dues à de l'oxyde de cacodyle formé.

5° Traitant l'acide acétique ou un acétate additionné d'un peu d'alcool par quelques gouttes d'acide sulfurique et chauffant, il se dégage une odeur agréable d'éther acétique.

6° Les acétates sont colorés en rouge par l'addition d'un peu de perchlorure de fer, qui donne lieu à la formation d'acétate ferrique; si l'on fait bouillir de l'acétate sodique avec du chlorure ferrique, il se précipite de l'hydrate ferrique.

7° L'azotate mercureux donne un précipité cristallin qui ressemble à des écailles de poisson; ce précipité, étant chauffé, se colore en gris, par réduction du mercure.

On peut faire le dosage volumétrique de l'acide acétique par une solution normale de soude à 40 grammes par litre; chaque centimètre cube correspond à 0 gr. 06 d'acide acétique cristallisable.

Acide oxalique. — C'est un des acides organiques qui produit le plus grand nombre de cas d'empoisonnement; ses sels partagent ses propriétés toxiques; le sel d'oseille (oxalate acide de potassium) a donné souvent lieu à des méprises.

Les encres qui en contiennent, comme l'encre bleue, faite avec du bleu de Prusse en solution oxalique, peuvent causer des accidents. On emploie une grande quantité de cet acide dans les arts (indienneries) et dans l'économie domestique.

Ce poison, assez redoutable, a été classé parmi les irritants et corrosifs, mais il n'agit ainsi qu'à l'état de concentration; en contact avec les muqueuses, il ramollit les tissus qui sont enflammés.

Son action est plus rapide et plus intense, à dose égale, s'il est en solution étendue, car l'acide oxalique et ses sels sont rapidement absorbés; une partie est même éliminée par les urines; il y a souvent des vomissements. L'action irritante est alors à peu près nulle, et l'acide oxalique apparaît comme un poison hématique, qui donne la mort parfois très rapidement. Les doses mortelles se sont trouvées dans certains cas peu élevées, tel que chez le jeune homme cité par Tardieu, qui n'en avait pris que 2 grammes; ordinairement, quand on a tenté un suicide, ou qu'il s'est produit une erreur, la quantité a été plus forte, jusqu'à 30 grammes, dont la plus grande partie a été rejetée par les vomissements.

Il ne faut pas oublier, lors des recherches de chimie légale, que l'acide oxalique et les oxalates peuvent exister dans l'économie (oxalurie) ou y avoir été introduits par les aliments (oseille).

Qu'on ait ingéré de l'acide oxalique ou un oxalate soluble alcalin, on retrouve dans l'urine les oxalates et l'acide oxalique, mais ce dernier souvent à l'état d'oxalate calcique. Outre l'analyse de l'urine, il faudra en faire l'examen microscopique, qui fera voir les cristaux, de forme spéciale, d'oxalate de chaux.

On a donné une théorie chimique de l'intoxication de l'acide oxalique, dont les effets sur le sang et sur le cœur amènent rapidement la mort; c'est une sorte d'asphyxie très prompte. Comme la coloration du sang reste vermeille, on a pensé que l'acide oxalique se dédoublait en oxyde de carbone et acide carbonique, et que cet empoisonnement était dû à l'oxyde de carbone.

Cette décomposition de l'acide oxalique en oxyde de carbone et acide carbonique ne me paraît pas admissible, car elle ne se produit que dans les réactions puissantes qui lui enlèvent les éléments de l'eau, comme l'acide sulfurique concentré ($\underset{\text{A. oxalique.}}{C^2O^4H^2} = CO + CO^2 + H^2O$).

L'acide oxalique est puissamment réducteur; sous l'influence de l'oxygène, il se décompose en eau et acide carbonique ($\underset{\text{A. oxalique.}}{C^2O^4H^2} + O = 2CO^2 + H^2O$). Il est vraisemblable

que cette réaction se produit et que l'hématose se trouve subitement arrêtée.

Recherche toxicologique. — On fait un extrait aqueux des matières où on le recherche et on évapore au bain-marie. Le résidu est traité par l'alcool, qui dissout l'acide oxalique et non les oxalates; la solution alcoolique évaporée, on reprend le résidu par l'eau et on caractérise alors l'acide. S'il y a des oxalates formés, il faut reprendre le résidu insoluble dans l'alcool, par de nouvel alcool acidulé d'acide chlorhydrique; les sels sont décomposés, et l'acide oxalique entre en solution alcoolique.

Dans le cas où l'on aurait donné un contre-poison, comme de la craie ou de la magnésie, l'acide oxalique serait transformé en oxalate insoluble dans l'eau. Alors il faut faire bouillir le contenu de l'estomac avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et opérer par ailleurs, comme ci-dessus.

Caractères et réactions chimiques de l'acide oxalique. — Cet acide cristallise en prismes clinorhombiques; l'eau à la température ordinaire en dissout 1/15 de son poids; il est très soluble dans l'alcool.

On caractérise l'acide oxalique et les oxalates solubles par les précipités qu'ils forment avec les sels de calcium, de baryum, d'argent; par l'acide sulfurique à chaud, qui les décompose avec dégagement de gaz carbonique et oxyde de carbone, et formation d'eau; par les agents oxydants, qui le transforment en gaz carbonique et eau. De plus, cet acide réduit le chlorure d'or à l'ébullition, transforme le chlorure mercurique en chlorure mercureux insoluble, décolore la solution de permanganate, etc. L'acide oxalique pur doit brûler sur le platine sans résidu.

Pièce de conviction. — On gardera soit les cristaux d'acide oxalique obtenus, soit les précipités d'oxalate de chaux ou de plomb.

Dosage. — Ici, le dosage peut avoir une certaine importance, car de très faibles quantités d'acide ne seraient pas une preuve suffisante. On titrera par les procédés ordinaires de la chimie analytique.

Acide tartrique. — Cet acide se trouve dans un grand nombre de fruits acides qui se mangent sans inconvénient,

les tamarins, les mûres, les baies de sorbier, etc.; il est très employé dans l'économie domestique pour préparer des boissons gazeuses, et dans les arts, en teinture. En médecine, on en fait usage pour préparer des limonades rafraîchissantes.

L'acide tartrique pénètre donc dans l'économie soit à l'état libre, soit comme tartrate acide; il y est en grande partie brûlé, mais de petites quantités peuvent être excrétées par les urines.

Il n'est toxique qu'en grande quantité et en solution concentrée; cet empoisonnement est très rare; on a trouvé, chez les animaux empoisonnés par l'acide tartrique, les muqueuses blanches et quelques ecchymoses; le sang était d'un rouge groseille vif, fluide et peu coagulable.

Recherche toxicologique. — On dessèche les matières presque à sec et on les traite par de l'alcool à 90° bouillant. La solution alcoolique, filtrée, est évaporée, puis le résidu est divisé en deux parties. On en sature une avec du carbonate potassique et on y ajoute l'autre pour former du bitartrate potassique (crème de tartre). Ce sel, étant presque insoluble dans l'alcool, se dépose en précipité cristallin; on le lave pour le purifier avec des liqueurs alcooliques faibles.

De ce bitartrate on peut retirer l'acide tartrique, par les procédés ordinaires; on en réserve une partie comme *pièce de conviction*, et on soumet le reste à l'action des réactifs.

Réactions chimiques. — L'acide tartrique cristallise en gros prismes clinorhombiques hémiédriques; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; chauffé, il fond à 170°, puis finit par brûler en répandant l'odeur de caramel et laissant un charbon qu'on peut brûler complètement.

Si l'on calcine le bitartrate, il donne également l'odeur de caramel et laisse un résidu noir, mélange de charbon et de carbonate.

La solution d'acide tartrique est précipitée par l'eau de chaux à froid, ce qui le distingue des acides malique et citrique; le précipité est soluble dans un excès d'acide.

L'acide tartrique n'est pas précipité par les sels de calcium, ce qui le distingue de l'acide oxalique.

Le bitartrate, étant traité par du carbonate potassique

donne un tartrate neutre soluble, et ce sel précipite à froid l'eau de chaux, les chlorures de calcium et de baryum, l'acétate de plomb ; ces précipités sont blancs.

Le tartrate neutre n'est pas précipité par l'alcool ; mais la solution se trouble par un acide : il se dépose alors du bitartrate.

Les tartrates réduisent, même à froid, le bichromate de potassium.

L'azotate d'argent donne un précipité blanc qui noircit quand on le chauffe.

Le chlorure d'or est réduit à l'ébullition par l'acide tartrique et les tartrates.

Le *bitartrate potassique* ou crème de tartre, très souvent employé comme purgatif, pourrait agir comme irritant s'il ne purgeait pas, et on a signalé des accidents dus à l'ingestion de ce sel acide.

On peut suivre le procédé indiqué pour la recherche de l'acide tartrique ; il faudrait une grande quantité d'eau bouillante, car ce sel en exige 15 parties pour se dissoudre, et l'eau froide n'en prend que 1/240.

Mais en ajoutant aux matières, ou mieux à l'eau du traitement, un peu de potasse, on produirait du tartrate neutre très soluble. La liqueur, refroidie, puis filtrée, serait sursaturée par un acide qui précipiterait du bitartrate potassique.

Acide citrique. — Cet acide, qui existe dans les citrons, les oranges, les groseilles, les cerises, etc., fruits d'une consommation journalière, peut être absorbé en assez grande quantité à l'état de dilution, sans qu'il en résulte d'accidents. Il est employé en médecine dans les limonades à l'état de jus de citron, contenant de 4 à 9 0/0 d'acide citrique ; on se sert aussi des citrates acides comme purgatifs.

Il ne peut être un poison irritant, au même titre que l'acide tartrique, qu'au cas où l'on en aurait ingéré une forte quantité soit pur, soit en solution très concentrée.

D'autre part, on sait que son absorption et son passage dans le sang ne produisent pas les effets de l'acide oxalique. Comme l'acide tartrique, l'acide citrique éprouve dans l'économie un phénomène de combustion, d'où résulte qu'on n'en retrouve pas dans l'urine, qui devient alcaline par la

formation de carbonate alcalin résultant de la transformation de l'acide citrique (ou tartrique) en carbonate.

L'empoisonnement par cet acide est donc extrêmement rare.

Recherche toxicologique. — On opérera comme pour l'acide tartrique, mais il y a ici moins de facilité pour purifier l'acide dissous par l'alcool, car l'acide citrique ne forme pas de sel acide peu soluble, comme le bitartrate.

On peut précipiter la solution alcoolique par une solution alcoolique d'acétate de plomb; le précipité de citrate de plomb est lavé à l'alcool et avec peu d'eau, on le délaye ensuite dans de l'eau distillée et on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique; le liquide filtré abandonne par évaporation des cristaux d'acide citrique.

Caractères chimiques. — L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux droits; il est très soluble dans 1/2 partie d'eau bouillante et trois quarts d'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Les agents oxydants le transforment en acide carbonique et formique; l'acide sulfurique concentré en dégage de l'oxyde de carbone.

La solution d'acide citrique se reconnait aux caractères suivants :

L'eau de chaux ne la précipite pas à froid, mais seulement à l'ébullition; il est soluble dans une solution de potasse.

Le chlorure de calcium précipite les citrates alcalins neutres, mais non ceux avec excès de base.

L'acétate de plomb précipite les solutions un peu concentrées, en blanc.

L'azotate d'argent produit également un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante.

Le sulfate potassique ne précipite pas l'acide citrique, comme il précipite du bitartrate insoluble avec l'acide tartrique.

§ 2. — Acides minéraux.

Acide sulfurique. — Cet acide est très employé dans les arts à un grand état de concentration; on connaît l'acide fumant à l'air, dit acide de Nordhausen, et l'acide normal, qui est oléagineux, d'une densité 1,84, bouillant à 325°, nommé vulgairement *huile de vitriol;* il est incolore lorsqu'il est pur et conservé à l'abri de l'air; sinon, les poussières organiques qui tombent dans l'acide le colorent en brun plus ou moins foncé.

Outre ces deux acides sulfuriques, dont l'action corrosive est des plus intenses, il faut citer encore l'acide étendu d'eau (eau à dérocher) pour le décapage des métaux, la dissolution sulfurique d'indigo et les divers alcoolés sulfuriques, tels que l'eau de Rabel et l'élixir acide de Dippel, la liqueur acide de Haller, qui peuvent donner lieu à des accidents plus ou moins graves.

Si l'on ajoute de l'eau à l'acide sulfurique concentré, il y a élévation de la température, qui peut aller jusqu'à 105° avec 1/2 p. d'eau pour 1 p. d'acide; cette notion a son importance : elle peut prévenir une erreur, et d'un autre côté elle rappellera certaines précautions à prendre dans l'administration des antidotes de l'acide concentré venant d'être ingéré. La grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est cause qu'il carbonise les matières organiques avec lesquelles il est en contact.

L'empoisonnement par l'acide sulfurique est parfois accidentel, souvent suicide, plus rarement criminel; on a souvent commis des attentats en lançant de l'acide sulfurique au visage.

Dans tous les cas, la peau et les muqueuses sont promptement désorganisées, ce qui n'empêche pas d'y retrouver l'acide soit dans les organes, soit sur les plaies, ou même extérieurement, sur les vêtements, etc., et surtout dans les vomissements.

Si l'action de l'acide concentré a duré quelque temps, il y a des escharres, les muqueuses se détachent par lambeaux, on trouve dans l'estomac un liquide noirâtre foncé, ou

même dans la cavité péritonéale si l'estomac est perforé.

Les organes voisins sont atteints également et profondément modifiés.

Le sang est épais, rouge cerise, car cet acide est absorbé par diffusion rapide.

On recherchera donc l'acide dans toutes les parties de matières soumises à l'examen des experts.

Recherche toxicologique. — La réaction fortement acide des matières vomies et du contenu des organes est la première chose à constater.

Cependant des antidotes de nature alcaline ont pu être administrés et ont saturé l'acide, mais rarement d'une manière complète.

On aurait ainsi de l'acide libre et surtout combiné; mais en général les réactions obtenues avec les extraits aqueux seront tellement prononcées qu'on distinguera de suite les sulfates étrangers à ceux qu'on trouve normalement, en faible proportion, dans les humeurs; d'ailleurs le titrage pondéral dissiperait tous les doutes, s'il pouvait s'en produire.

La constatation de la présence de l'acide libre ou combiné n'offrira pas de difficultés pour un chimiste, connaissant bien les réactions chimiques de l'acide sulfurique et des sulfates.

Pour séparer l'acide libre des sulfates, on fait digérer les parties divisées, à une température de 50°, avec de l'alcool, qui dissout bien l'acide; on sature par de la potasse, puis on fait évaporer à sec, pour obtenir le sulfate potassique, facile à caractériser.

On a objecté à cette manière d'opérer la formation possible d'acide sulfovinique, dont le sel de baryum est soluble; mais d'une part cette formation est peu probable avec des liqueurs peu concentrées, et d'autre part la calcination du sulfovinate de potasse donnerait en résidu un sulfate, précipitable par la baryte.

Je ne saurais recommander le procédé de Roussin, par saturation de l'acide à l'aide de l'hydrate de quinine, le sulfate quinique formé étant soluble dans l'alcool; on peut se passer de ce mode opératoire.

Rappelons les réactions caractéristiques de l'acide sulfurique et des sulfates.

Le *chlorure* et l'*azote de baryum* donnent un précipité blanc insoluble dans les acides.

L'*acétate de plomb* donne un précipité blanc insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique bouillants.

Le précipité de sulfate barytique et les sulfates calcinés avec un mélange de charbon et de carbonate se transforment en sulfures qui noircissent l'argent et qui en solution sont précipités en noir par un sel de plomb et colorés en *bleu violacé par un nitro-prussiate*.

Dosage. — Un poids déterminé de matière est neutralisé, et mêlé à du nitre séché, puis calciné pour détruire les substances organiques. Le résidu, qui contient un sulfate, est traité par de l'eau acidulé par l'acide azotique et précipité par l'azotate de baryum. Ce précipité de sulfate barytique, lavé, séché et calciné, puis pesé, donne le poids de l'acide sulfurique en multipliant par 0,343 le poids trouvé de sulfate barytique. Il faut en retrancher celui qui existe normalement. Pour cela, on opère, comme nous venons de dire, sur un même poids de matières prélevées dans le tube digestif d'un sujet dont la mort a été naturelle.

Si l'on a intérêt à déterminer la proportion d'acide libre contenu dans les organes soumis à l'analyse, on en fait macérer un poids déterminé avec de l'eau ou de l'alcool, on exprime et on étend d'eau pour faire un volume connu, on titre alors par la méthode volumétrique et acidimétrique, à l'aide de la solution de soude normale, dont chaque centimètre cube neutralise 0 gr. 049 d'acide sulfurique normal et pur.

Pour les taches sur les vêtements de la victime, on les traiterait par l'eau distillée et l'on précipiterait par le chlorure de baryum.

Rappelons que les taches sur le drap sont rouges, tandis que celles sur les tissus de fil ou de coton sont incolores, si ces tissus sont très blancs; dans tous les autres cas elles seraient colorées plus ou moins et très souvent noires. Les parties touchées par l'acide sont molles et se déchirent très facilement.

Les sulfates de baryte ou autres recueillis doivent être gardés en parties pour servir de pièce de conviction.

Acide chlorhydrique. — Très répandu dans le commerce et très employé dans les arts, cet acide y porte le nom d'*acide muriatique* ou d'*esprit de sel.* Il se dégage dans certaines fabriques à l'état gazeux et peut provoquer des inflammations très vives des organes respiratoires ; ses vapeurs, très visibles, attirent l'attention, ce qui permet de s'en préserver.

A l'état ordinaire où l'on emploie l'acide chlorhydrique, c'est un liquide constitué par la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau, qui peut en dissoudre jusqu'à 480 fois son volume.

Cet acide liquide fume à l'air, et ces vapeurs deviennent très denses et blanches, si on les met en présence de l'ammoniaque en vapeurs.

La densité de ce liquide est 1,17 (22° Baumé) ; s'il était pur, l'acide chlorhydrique serait blanc comme de l'eau ; mais il est toujours plus ou moins coloré en jaune par du fer ou des matières organiques.

L'empoisonnement par l'acide chlorhydrique est rare et presque toujours a lieu par suicide ; il est généralement suivi de mort, dans un temps très variable, depuis quelques heures à plusieurs jours. Tout dépend de la dose et de la concentration de l'acide, ainsi que du temps pendant lequel le poison a séjourné dans le tube digestif.

C'est un liquide très corrosif, dont les effets se rapprochent de ceux de l'acide sulfurique, car l'acide chlorhydrique concentré charbonne aussi les matières organiques en leur enlevant les éléments de l'eau. Peu de temps après son ingestion, il y a des vomissements, d'abord jaunâtres et verdâtres, puis bruns, couleur de café. Les matières vomies sont fortement acides, ainsi que l'haleine des malades, qui est fumante, qui rougit le papier bleu de tournesol et donne des vapeurs denses de chlorhydrate ammonique lorsqu'on approche un linge ou une éponge imbibée d'ammoniaque ; ce sont là des indices importants.

Recherche toxicologique. — Cet acide existe normalement dans le suc gastrique, dans la proportion de 3/1000, d'après Smith ; d'un autre côté, les liquides et tissus de l'économie contiennent du chlorure de sodium ; il s'en sera formé en

outre par l'action de l'acide sur les sels alcalins et les alcalis du sang.

Mais c'est là une petite difficulté dans les cas d'empoisonnement par l'acide chlorhydrique, qui n'a pu avoir lieu que par l'ingestion d'une assez forte quantité très supérieure à l'acide normal et aux chlorures naturels.

Les lésions anatomiques et les réactions préliminaires indiqueront suffisamment, dans l'espèce, qu'on a affaire à une intoxication par un acide volatil et probablement à l'acide chlorhydrique. Il n'y aura qu'à l'isoler des vomissements et des organes, pour le bien caractériser chimiquement et même au besoin en faire le dosage, ce qui est inutile dans beaucoup de cas.

Le procédé le plus simple consiste dans la distillation des matières, particulièrement les vomissements et le contenu de l'estomac et de l'intestin.

Le liquide obtenu à la distillation est additionné d'azotate d'argent, qui forme un précipité de chlorure argentique, insoluble dans l'acide azotique ; on le lave, on le dessèche complètement ; son poids multiplié par 0,254 donne la quantité d'acide chlorhydrique correspondante. On peut employer avec avantage une liqueur titrée d'azotate d'argent faite de telle sorte que chaque centimètre cube représente 0,0365 d'acide chlorhydrique.

Ce procédé suffit généralement, parce que l'acide est en notable quantité dans les matières examinées ; mais, si l'acide est très étendu au milieu de débris du tube digestif, il faut laver ces parties à l'eau distillée et soumettre à la distillation ces eaux de lavage. Il faut toujours faire passer dans l'appareil, cornue ou ballon contenant la matière, un courant d'air ou d'acide carbonique, qui facilite l'entraînement des vapeurs de l'acide.

On n'a pas à rechercher l'acide dans les organes centraux, comme le foie ou la rate, ni même dans l'urine.

Dans ce que nous venons d'exposer, on n'a déterminé que l'acide libre ; si l'on voulait avoir à la fois l'acide combiné à l'état de chlorure, il faudrait prendre un poids déterminé de matière et y ajouter de la potasse pure et de l'azotate potassique en excès, évaporer à sec et calciner. On brûle ainsi

les matières organiques étrangères, on reprend le résidu par l'acide azotique et l'eau bouillante et on titre le chlore dans la solution. On peut alors comparer le résultat obtenu avec celui que fournissent les liquides et les tissus normaux, et, s'il y a une différence très notable, on peut admettre l'introduction d'acide chlorhydrique dans l'organisme.

Nous dirons, en terminant ce qui a rapport à l'acide chlorhydrique, que beaucoup de chlorures métalliques acides se comportent comme l'acide chlorhydrique jusqu'à un certain point ; ce sont également des poisons corrosifs ; dans ce cas, les matières distillées avec de l'acide sulfurique dégageraient de l'acide chlorhydrique dont la quantité serait supérieure à celle donnée par les chlorures normaux de l'économie. D'autre part, on rechercherait la base métallique par les méthodes dont nous parlerons plus loin, chapitre VIII.

Acide azotique. — C'est un des corps dont les usages sont les plus multipliés, soit en chimie, soit dans l'industrie. On en emploie des quantités considérables, pour la préparation de l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, de l'acide picrique et de tous les agents explosifs modernes, des azotates et des fulminates ; pour la gravure sur cuivre, le dérochage des métaux, etc., etc.

On se sert de deux variétés d'acide azotique (ou nitrique) : 1° l'acide fumant, ordinairement coloré en jaune par des vapeurs nitreuses, d'une densité 1,52 (48 à 50° Baumé) ; 2° l'acide ordinaire du commerce, densité 1,33 (36 à 38° Baumé), ordinairement incolore, mais parfois coloré légèrement en jaune verdâtre : c'est l'esprit de nitre ou *eau-forte* des ouvriers.

L'acide azotique désorganise toutes les matières organiques ; c'est un type de poison corrosif, qui, introduit dans les voies digestives, ne tarde pas à donner la mort, même à très faible dose.

L'empoisonnement par cet agent n'est pas très fréquent et il a lieu presque toujours par suicide ; mais, comme avec l'acide sulfurique, on a vu des personnes atteintes au visage et ailleurs avec cet acide, lancé par des mains criminelles.

Les lésions anatomiques produites mettent de suite sur la

voie des constatations de l'agent toxique. On observe sur toutes les parties touchées par l'acide, telles que les lèvres, la face, les doigts, etc., des taches jaunes, que ni la potasse ni l'ammoniaque ne font disparaître. Les muqueuses de la bouche, de la langue, du pharynx offrent cette même coloration ; l'épithélium s'en détache, et même on a vu la muqueuse de l'œsophage se détacher en un tube ou en lambeaux.

L'estomac renferme un liquide épais, jaune et sanguinolent; la muqueuse est ramollie, et, si la quantité d'acide concentré a été suffisante, l'organe est perforé, déchiré, désorganisé.

Le sang est fluide et noir. Les vomissements sont très acides et décomposent les carbonates, comme dans tous les cas d'intoxication par les acides forts ; ces matières répandent une odeur nitreuse caractéristique.

Tous ces indices ne suffisent pas ; il faut faire la recherche, d'ailleurs facile, de l'acide azotique.

Recherche toxicologique. — Après avoir constaté l'acidité anormale des liquides et des matières provenant des organes, on les sature soit avec de la soude ou de la potasse, soit avec du carbonate de chaux.

Les azotates formés sont solubles dans l'eau ou dans l'alcool, si l'on a employé le carbonate de chaux. Les liqueurs, filtrées, sont évaporées, et le résidu, si c'est un extrait alcoolique, est repris par l'eau.

Comme l'organisme ne renferme à l'état normal ni acide ni azotate, on n'a pas à se préoccuper de leur présence, si l'on veut faire un titrage de la quantité approximative d'acide ingéré.

On peut simplement faire digérer les matières avec de l'eau distillée, filtrer et laver les parties insolubles à l'eau chaude, pour enlever tout l'acide libre et celui qui aurait pu passer à l'état d'azotate dans les organes.

Les liqueurs peuvent servir en partie à titrer l'acide libre par une liqueur normale de soude, dont chaque centimètre cube représente 0,063 d'acide azotique pur.

Une autre partie, déterminée, est saturée par du carbonate de soude pur ; on filtre et on isole les matières étran-

gères de la solution par addition de sous-acétate de plomb, on filtre, et dans la liqueur on verse de l'alcool, qui précipite l'azotate ; on le lave à l'alcool, et il peut servir à caractériser le poison, puisqu'il a les diverses propriétés des azotates et de l'acide azotique.

Caractères chimiques. — 1° Le cuivre et l'acide sulfurique dégagent, surtout à chaud, des vapeurs rutilantes.

2° Le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, auxquels on ajoute la solution d'azotate, donnent, aux points de contact, des zones colorées depuis le rose jusqu'au brun.

3° Une partie d'azotate dissous dans 4 parties d'eau et chauffé avec du zinc platiné ou de l'aluminium donne de l'ammoniaque, que l'on caractérise.

4° L'azotate dissous mêlé à de la brucine dissoute, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique et on obtient une coloration rouge.

5° Le sulfate d'aniline agit comme la brucine (cette réaction se produit aussi avec les azotites et les chlorates).

6° On chauffe la solution d'azotate avec un peu de sulfate acide d'indigo, qui est décoloré.

On peut présenter comme *pièce de conviction* l'azotate potassique ou sodique, qu'on aura obtenu par précipitation à l'aide de l'alcool absolu.

Un grand nombre d'azotates métalliques sont corrosifs et peuvent causer des accidents ; outre la recherche de l'acide, il faudra constater la nature de la base métallique, qui pourra être elle-même un toxique.

CHAPITRE VII

POISONS APPARTENANT AUX CLASSES DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Les composés dont nous allons traiter dans ce chapitre présentent de notables différences au point de vue de leur action toxicologique ; les uns sont toxiques à la manière des poisons métalliques proprement dits, comme les sels solubles de baryum par exemple ; les autres ont des propriétés corrosives, souvent très énergiques, tels que les alcalis et les oxydes alcalino-terreux, les carbonates alcalins ; d'autres enfin agissent différemment, en introduisant à l'état salin dans l'économie d'autres éléments combinés, ou les acides de leurs sels, qui agissent lors de leur mise en liberté par les sucs digestifs : citons les cyanures, qui donnent l'acide cyanhydrique ; les sulfures, qui dégagent de l'acide sulfhydrique ; les hypochlorites, qui dégagent du chlore ; il faut alors reconnaitre tous les éléments combinés : l'élément négatif et l'élément positif, dans les composés binaires ; l'acide et la base, dans les sels oxygénés. On comprend que dans beaucoup de cas l'acide a plus d'importance que la base ; de plus, certains sels sont formés par des acides métalliques toxiques, agissant soit comme combinaison (acide chromique et chromates), soit par leur métal toxique (arsenic, antimoine). Ils appartiennent à la classe des métaux proprement dits, dont nous traiterons dans le chapitre suivant.

Pour les composés dont nous nous occupons, il est diffi-

cile d'établir des règles générales de recherche ; un caractère chimique général, c'est que leurs solutions ne précipitent jamais par l'hydrogène sulfuré, puisque leurs sulfures sont solubles.

Une difficulté se présente pour les alcalis et leurs sels, qui peuvent se trouver en proportions plus ou moins notables dans l'estomac et les intestins, sans qu'il y ait empoisonnement. Même lorsque l'autopsie ou les effets physiologiques révèlent des désordres causés par ces substances, le chimiste ne sera en droit de conclure que s'il a pu isoler à l'état d'oxyde hydraté ou de carbonate une certaine quantité de la substance toxique alcaline.

La même observation s'applique aux sulfures alcalins ou alcalino-terreux, car dans ce cas la nature de la base n'importe pas plus et souvent moins que la nature de l'acide, à l'inverse de ce qui a lieu pour les poisons métalliques, où la nature de l'acide a généralement une minime importance.

§ 1. — Métaux alcalins et calcium.

Parmi les combinaisons de ces métaux, il en est qui ne doivent leur action toxique qu'à leur effet corrosif ; les solutions des hydrates potassique et sodique possèdent ce caractère à un haut degré, à plus forte raison à l'état concret, comme la potasse et la soude caustiques.

La causticité des carbonates est moindre, ainsi que celle des silicates et des sulfures, mais ils n'en sont pas moins très dangereux.

La chaux est également caustique, quoique peu soluble, et on a mis cette propriété à profit en l'employant comme mort aux rats.

L'expérience a démontré encore que certains sels de potassium étaient toxiques, alors que les sels correspondants à base de sodium étaient inoffensifs, tels que les azotates, chlorates, sulfates ; mais ils ne le sont qu'à dose assez élevée.

Potasse, soude et leurs carbonates. — On désigne sous les noms de *potasse caustique* et de *soude caustique* les hy-

drates de potassium et de sodium, fondus et coulés soit en plaques, soit en cylindres, soit en grains ; ce sont les *pierres à cautères* des médecins. Malheureusement on donne aussi vulgairement le nom de *potasse* ou de *soude* aux carbonates : ce sont les potasses et les soudes du *commerce*, bien différentes de la potasse des chimistes et des médecins.

Il est très important à tous égards de ne pas les confondre, mais particulièrement au point de vue toxicologique.

Les bicarbonates de soude et (plus rarement) celui de potasse sont entre les mains de tout le monde et ils sont très peu à craindre, même ingérés à dose élevée; cependant le bicarbonate potassique à haute dose serait un poison musculaire.

L'empoisonnement par les matières qui nous occupent est le plus souvent accidentel, rarement suicide, plus rarement criminel.

Il est produit surtout par la solution, dite potasse (carbonate de potasse), qu'emploient les ébénistes, et qui est, pour les peintres et les graveurs, l'*eau seconde*.

Les lessives alcalines employées dans la fabrication des savons ont également causé des accidents ; il en est de même dans les laboratoires de chimie, soit avec des solutions de carbonates, soit surtout avec des solutions aqueuses ou alcooliques d'hydrate potassique ou sodique.

Sans nous occuper des symptômes et des lésions anatomiques, nous devons cependant les résumer brièvement, car ils servent d'indice et de guide dans les recherches.

Les effets corrosifs ressemblent un peu à ceux produits par les acides forts ; il y a également un sentiment de brûlure profonde et atteinte des tissus. Il survient des vomissements et des déjections sanguinolentes, avec débris des muqueuses et de l'estomac, ou du canal digestif. Elles ont une odeur de lessive très prononcée.

Les lèvres et la langue sont tuméfiées ; elles ont perdu leur épithélium, ainsi que les muqueuses des voies digestives ; elles sont rouges et ramollies.

L'estomac dans lequel le poison a séjourné présente des altérations qui vont, parfois, jusqu'au ramollissement de tout l'organe.

Recherche du poison. — Les matières vomies, la salive, le contenu du tube digestif présentent une forte réaction alcaline ; l'urine peut présenter la même réaction.

L'analyse doit porter sur les restants du toxique, s'il y en a, et sur toutes les matières provenant de la victime ; la détermination quantitative peut seule faire prouver l'empoisonnement dans beaucoup de cas, puisque l'économie renferme normalement des combinaisons potassiques et sodiques.

Il faut d'abord isoler l'alcali ou le sel alcalin, ce qu'on fait de plusieurs manières :

1° La plus simple consiste à traiter les substances par de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que toute réaction alcaline ait cessé de se produire ; les liquides filtrés sont évaporés à siccité, et le résidu est repris par l'alcool.

L'alcool dissout la potasse et la soude et laisse en résidu les carbonates ; la solution alcoolique est évaporée et reprise par l'eau ; on peut y doser l'alcali par un titrage alcalimétrique.

Le carbonate alcalin laissé par l'alcool est repris par l'eau et titré à son tour par la méthode classique alcalimétrique.

2° On peut traiter directement les matières par l'alcool, qui dissout la potasse ou la soude, non les sels ; le résidu sera ensuite traité par l'eau pour dissoudre ceux-ci.

3° Lorsqu'on veut déterminer l'ensemble des composés potassiques ou sodiques (bases et carbonates), on dessèchera les matières et on les incinèrera ; le charbon obtenu est épuisé par l'eau, et on l'incinère complètement pour obtenir les cendres, qui sont également épuisées par l'eau ; on réunit les deux liqueurs, on les concentre s'il est besoin avant de procéder à l'analyse.

Sur une partie déterminée, on prend le titre alcalimétrique ; sur une autre, on constate par les réactifs qu'on a bien affaire à des composés potassiques ou sodiques.

Leur séparation peut s'effectuer s'il y a lieu, et le potassium titré à l'état de chlorure de platine et de potassium. Pour cela, on saturerait la liqueur par l'acide chlorhydrique et on y verserait ensuite le chlorure platinique en excès. Le précipité, desséché au bain-marie, est lavé avec de l'al-

cool éthéré, jeté sur un filtre taré, desséché et pesé ; 100 parties de chloroplatinate renferment 19 gr. 272 d'oxyde de potassium et 22 gr. 636 de potasse (hydrate potassique).

On peut encore calciner le chloroplatinate et reprendre le résidu par l'eau ; le chlorure de potassium est dissous, et on y peut doser le potassium, 100 du précipité contiennent 30,617 de chlorure de potassium ; le platine réduit est pesé ; son poids donne celui du potassium (100 de chloroplatinate donnent 40,43 de platine).

Dans toutes les recherches de ce genre, il faut se mettre en garde contre les combinaisons ammoniacales de l'économie ou celles qui auraient pu se produire par la putréfaction ; quand on a fortement calciné les résidus salins obtenus dans le traitement des matières, on n'a rien à craindre de ce côté.

Le précipité de chlorure de platine et de potassium peut servir de pièce de conviction.

Caractères chimiques des sels potassiques et sodiques.

A. *Sels potassiques.* — Le chlorure platiniqne y forme un précipité lourd, jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau et tout à fait insoluble dans l'alcool ou dans l'alcool éthéré ; ce précipité est formé d'octaèdres reconnaissables au microscope.

L'acide tartrique produit un précipité de bitartrate ou crème de tartre, très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; avant d'employer l'acide tartrique, il faut s'être assuré par l'oxalate d'ammoniaque qu'il n'y a pas de chaux ; s'il y avait de la soude, elle resterait dans la liqueur.

L'acide perchlorique fait naître un précipité blanc de perchlorate potassique.

L'acide hydrofluosilicique donne un précipité gélatineux ;

L'acide picrique, un précipité jaune ;

Le sulfate d'alumine, un précipité d'alun.

Si l'on chauffe sur un fil de platine un sel volatil de potassium (azotate ou chlorure) à la flamme du chalumeau ou d'un bec de Bunsen, le sel, en se volatilisant, colore la flamme en violet.

Au spectroscope, la même flamme donne deux raies, l'une rouge et l'autre violette.

B. *Sels sodiques.* — Ces composés se distinguent facilement de ceux de potassium, parce qu'ils ne sont précipités par aucun des réactifs précités. Les seuls réactifs qui les caractérisent sont :

L'acide fluosilicique dissous, qui fait naître un précipité gélatineux, opalescent ;

Le périodate potassique, qui donne un précipité blanc ;

Le pyroantimoniate acide de potassium (ou bimétaantinoniate), qui précipite les solutions concentrées de chlorure sodique ; ce réactif peut déceler 1/300 de soude.

La réaction la plus caractéristique et la plus sensible des composés sodiques, c'est la coloration jaune des flammes qu'ils donnent, avec l'alcool, ou au chalumeau, ou sur un fil de platine, et surtout au spectroscope. Le sodium a un caractère d'absorption remarquable ; sa flamme ne donne qu'une ligne jaune très intense, correspondante à la raie D de Fraunhofer ; par cette méthode, on peut percevoir très nettement la raie jaune produite par 1/3000000 de milligramme de chlorure de sodium.

Le sel sodique peut être séparé facilement du composé potassique ; les eaux de lavage des précipités potassiques contiennent les sels sodiques ; s'agit-il d'un précipité de chloroplatinate potassique, s'il y a un sel sodique, il y aura en dissolution un chloroplatinate sodique. On porte la liqueur à l'ébullition et on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique, pour précipiter le platine ; on filtre et on évapore pour obtenir le chlorure de sodium.

Ordinairement, les accidents toxiques sont causés par une ou l'autre des bases ou de leur carbonate ; par suite, il y a en grande quantité des sels potassiques ou des sels sodiques.

Azotate et chlorate potassique. — Des quantités trop fortes d'azotate potassique (nitre) ont pu causer la mort. Il y a des symptômes gastro-intestinaux ou simplement des évacuations alvines très nombreuses. Une partie du sel toxique est éliminé par les vomissements, mais il est en même temps absorbé ; dans le sang et dans l'urine, on peut le retrouver ; la sueur même élimine le sel.

Le chlorate paraît être toxique dans les mêmes conditions

que l'azotate ; comme lui, il est éliminé par la salive, la sueur, les larmes, les urines, le lait.

L'examen des excrétions et des humeurs devra se faire, et, dans ce cas, la dialyse de ces liquides traités par l'eau pourra faciliter la séparation des composés salins.

On établira les caractères chimiques des sels potassiques et ceux des acides ; déjà nous avons donné ceux de l'acide azotique et des azotates (page 187) ; voici ceux du chlorate :

Le chlorate de potassium cristallise en lamelles rhomboïdales ; les cristaux chauffés décrépitent, fondent et se décomposent en dégageant de l'oxygène ; il reste un chlorure.

Le chlorate déflagre sur le charbon ; il est décomposé par l'acide sulfurique en dégageant un gaz jaune qui peut détoner et donner une liqueur rouge.

Une solution de chlorate, chauffée avec de l'acide chlorhydrique dégage du chlore.

Un mélange de chlorate et de soufre détone par le choc ; il en est de même de son mélange avec le charbon et toutes les matières organiques.

Un mélange de chlorate et de sucre s'enflamme lorsqu'on y verse de l'acide sulfurique.

On peut doser le chlorate obtenu, en le calcinant pour le transformer en chlorure ; celui-ci étant titré comme chlore par une solution normale d'azotate d'argent, on peut par le calcul déterminer la quantité de chlorate correspondante.

Les *silicates* de potasse et de soude sont très répandus aujourd'hui dans l'industrie ; on s'en sert en chirurgie pour des bandages.

Ces sels, très alcalins, produiraient à l'intérieur les mêmes désordres que les alcalis caustiques et leurs carbonates.

Ils sont très solubles dans l'eau et précipitables en gelée d'acide silicique hydraté par les acides ; mais, si les liqueurs sont très étendues, l'acide silicique peut rester en dissolution. On évapore à sec, on calcine et on reprend par l'eau ; l'acide silicique est alors insoluble.

La solution de silicate précipite par le chlorure ou le carbonate ammonique, sous forme gélatineuse.

Au chalumeau, une petite quantité de silice mêlée à du carbonate de soude produit d'abord une effervescence et

ensuite une perle qui est transparente à froid comme à chaud.

Avec le sel de phosphore, on obtient une perle incolore, dans laquelle nage la silice sous forme de petite masse opaque.

Le silicate, ou la silice, mélangée avec du fluorure de calcium et chauffée avec de l'acide sulfurique, dégage du fluorure de silicium, gaz à odeur suffocante, fumant à l'air humine et décomposé par l'eau, qui en précipite l'acide silicique gélatineux; il y a eu dissolution d'acide hydrofluosilicique.

Les *sulfures alcalins* ingérés donneraient les caractères des bases et en outre ceux du gaz sulfhydrique (voir page 60).

Les *hypochlorites* se reconnaîtraient aux caractères chimiques du chlore (voir page 44); on déterminerait la base, qui pourrait être potassique, ou sodique, ou calcique.

Thallium et ses composés. — Nous plaçons ici en appendice des combinaisons potassiques et sodiques, des corps encore trop peu répandus pour pouvoir être la cause d'accidents toxiques, mais dont les propriétés vénéneuses paraissent bien établies par des expériences sur des animaux.

Les sels solubles de thallium sont mortels à très faibles doses, de 0 gr. 15 à 1 gramme par la bouche pour un chien et de 0,04 à 0,15 par injection hypodermique (Marmé, Lamy, Paulet, Grandeau).

L'action est locale et générale; il y a exagération de mucus souvent sanguinolent; les muqueuses sont rougies et gonflées. L'action générale se traduit par des hémorrhagies pulmonaires; on trouve à l'autopsie des foyers apoplectiformes dans les poumons et le péricarde.

L'albumine, le sang et les corps gras ne décomposent pas les sels de thallium, qui se diffusent rapidement dans toutes les parties de l'économie; aussi les retrouve-t-on dans l'urine et les fèces; on peut encore les retrouver dans le lait, les larmes, la salive.

Recherche du thallium. — D'après Marmé, lorsque les matières organiques n'en renferment que des traces, il convient de soumettre à l'électrolyse les solutions acides ou le liquide qui résulte de la destruction des matières organiques

par le chlorate (voir *Recherche des métaux*, chap. VIII). On se sert comme électrodes de deux fils de platine qui se recouvrent de thallium ; puis on procède à un examen spectroscopique. Le thallium donne une raie verte, très mince, située très près de la raie E ; cette réaction est visible avec un liquide qui ne renferme que 1/200000 de milligramme de métal.

Si les quantités étaient supposées plus fortes, on remplacerait les fils par des lames de platine ; on les traitera par de l'acide sulfurique étendu, et la solution sera soumise à l'action des réactifs :

Le *sulfhydrate ammonique* y produit un précipité noir.

L'*iodure* ou le *chromate* potassique ; précipité jaune.

L'*acide chlorhydrique*, précipité caséeux, très peu soluble dans l'ammoniaque, assez soluble dans l'eau chaude.

Le *chlorure de platine* donne un précipité jaune pâle de chloroplatinate.

Le *permanganate* est décoloré par suroxydation du thallium, ce qu'accuse un précipité brun que forment alors les alcalis.

Le *zinc* précipite le thallium en lamelles brillantes, très oxydables.

Recherche de l'oxyde de calcium. — Le calcium se trouve dans nos tissus, nos humeurs et dans les aliments ; il faut donc procéder, comme pour les métaux alcalins, à un dosage.

On redissout le résidu insoluble de l'incinération dans de l'acide chlorhydrique ; comme on a dissous également le phosphate calcique, il faut d'abord précipiter l'acide phosphorique par le chlorure ferrique et l'ammoniaque. Le liquide après avoir été filtré bouillant, est précipité par l'oxalate ammonique ; l'oxalate calcique, lavé et calciné dans un creuset taré, donne un résidu d'oxyde calcique (chaux) qui peut servir de pièce de conviction.

On peut aussi doser la chaux à l'état de sulfate.

Si on supposait de la chaux libre dans les matières, on les traiterait par beaucoup d'eau (à laquelle même on pourrait ajouter de la glycérine, qui augmente la solubilité de la chaux dans l'eau). Dans la solution bouillante on fait passer

un courant de gaz carbonique qui précipite du carbonate calcique très insoluble.

Le *chlorure de calcium* ingéré peut causer les mêmes accidents que le chlorure de potassium; on le retrouvera par les mêmes moyens.

Au spectroscope, le chlorure de calcium est caractérisé par une raie verte et une raie orangée très intenses.

§ 2. — Baryum (Strontium, Lithium).

Les cas d'empoisonnements connus par les composés du baryum sont assez rares; les sels solubles, *chlorure* et *azotate*, sont employés dans l'industrie; le *carbonate* (withérite), quoique insoluble, peut devenir soluble par les sucs acides et on l'emploie surtout en Angleterre, comme *mort aux rats*.

Le sulfate barytique, qui est le minerai le plus répandu et qu'on emploie aussi dans l'industrie, est insoluble dans l'eau et les acides, de sorte qu'il est considéré comme inactif.

Enfin le sulfure de baryum est un violent poison à double titre, comme sel de baryum et comme sulfure soluble.

Les intoxications par les préparations barytiques ont été accidentelles ou par suicide; le chlorure est employé en médecine à très petites doses (quelques centigrammes); l'oxyde et le carbonate servent dans les sucreries; le sulfure a été indiqué comme dépilatoire puissant.

Les sels de baryum sont considérés comme des poisons musculaires pouvant déterminer une paralysie progressive et la mort par syncope ou par asphyxie. Les patients ne vomissent pas toujours, à cause de la paralysie des muscles abdominaux; mais il y a des selles involontaires; comme on aura provoqué les vomissements, il faudra soumettre toutes ces matières à l'examen, ainsi que l'urine; puis le contenu de l'estomac et même les différents organes.

Recherche toxicologique. — Les sels de baryum ont une tendance à se transformer en sulfate dans l'économie, de sorte qu'on peut, et qu'on doit même, retrouver ce sel insoluble dans l'estomac ou les intestins.

Certains auteurs prétendent même que la mort peut être due à des embolies de sulfate de baryte dans les poumons. Onsum prétend avoir toujours rencontré du baryum dans le foie et le poumon des animaux empoisonnés par des préparations barysiques. Cyon n'est pas arrivé aux mêmes conclusions, mais il a trouvé le sulfate de baryte dans l'intestin, ce qui n'a de valeur qu'autant que ce sulfate résulterait certainement de l'ingestion d'un autre sel de baryum.

On pourrait encore trouver dans les matières organiques des fragments ou des agglomérations de poudre blanche, sulfate, phosphate, carbonate de baryum formés au contact des sels solubles alcalins de l'économie; on les recuillerait et on les soumettrait à une étude spéciale.

On rechercherait ensuite le métal alcalino-terreux dans les viscères, le contenu du tube digestif et les humeurs, notamment dans l'urine.

Il faut ici détruire les matières organiques, par carbonisation directe, ou par le chlorate (voir chap. VIII, *Destruction des matières organiques*). Les azotate, carbonate, acétate seront ramenés à l'état d'oxyde; le sulfate pourrait être en partie transformé en sulfure; le phosphate et le chlorure ne changeraient pas de nature.

Les cendres obtenues seront traitées par l'acide chlorhydrique et l'eau distillée; tout est dissous sauf le sulfate et les matières minérales étrangères qui pourraient s'y trouver. Le résidu serait calciné avec du charbon ou une matière organique hydrocarbonée (huile, amidon, sucre, etc.) pour transformer le sulfate en sulfure soluble. Ce sulfure dissous additionné d'acide chlorhydrique, produirait un dégagement de gaz sulfhydrique et du chlorure de baryum. Ayant ainsi à l'état de chlorure, tout le baryum des matières de l'expertise, il n'y a plus qu'à le caractériser et à le doser.

Caractères chimiques et dosage. — Le chlorure de baryum n'est précipité ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure ammonique, ni par l'ammoniaque pure,

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate barytique.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates* solubles un précipité blanc de sulfate très insoluble.

L'*acide hydrofluosilicique*, un précipité blanc cristallin.

Le *chromate potassique*, un précipité jaune, soluble dans les acides.

Les *phosphates* solubles, un précipité blanc soluble dans les acides.

Les *oxalates alcalins*, un précipité blanc.

Chauffés au chalumeau, les composés barytiques colorent en vert la flamme extérieure; de même avec l'alcool.

Au spectroscope, le chlorure de baryum dans une flamme présente plusieurs raies vertes entre D et E; une raie jaune brillante coïncidant avec la raie D; une raie orangée, vive, au delà de cette dernière, et deux raies rouge orangé plus faibles, dont l'une coïncide à peu près avec la ligne C. (Voir la planche 23-1).

Le *dosage* se fait ordinairement à l'état de sulfate, en le précipitant par un sulfate soluble. Le précipité est lavé avec soin pour enlever l'excès du précipitant et le sel soluble, puis desséché et calciné; 100 de sulfate de baryum représentent 68,64 d'oxyde de baryum et 87,77 de chlorure.

Lorsque la solution ne contient pas d'autres bases fixes, on peut y ajouter un petit excès d'acide sulfurique, l'évaporer à sec dans un vase de platine taré, chasser par la chaleur tous les corps volatils et peser le résidu de sulfate.

On peut encore précipiter à l'état de carbonate barytique par le carbonate ammonique et calciner le résidu à la lampe à alcool pour le dessécher et chasser le carbonate ammonique qui serait resté, puis en prendre le poids. 100 de carbonate correspondent à 77,64 d'oxyde de baryum.

Pour s'assurer que les matières suspectes renferment un sel de baryum, soluble dans l'eau ou dans un liquide acide, il faut les faire digérer avec de l'eau pure ou faiblement acidulée; la solution est précipitée par le carbonate d'ammoniaque et le carbonate obtenu est traité comme nous l'avons dit plus haut.

Dans le cas dont il s'agit, la dialyse pourrait rendre des services pour éliminer les matières organiques.

Si les accidents avaient été provoqués par de la baryte caustique, on se serait assuré de la réaction alcaline du contenu de l'estomac.

Les *sels de strontium* ont une action toxique analogue, mais il est peu probable de rencontrer un cas d'empoisonnement par ces solutions. Il convient pourtant de rappeler les caractères différentiels du strontium et du baryum.

Le chlorure de baryum précipite les solutions concentrées de sulfate de strontium qui est peu soluble, mais qui l'est plus que le sulfate de baryum.

L'acide hydrofluosilicique et le chromate de potassium ne précipitent pas les sels de strontium.

Le chlorure de strontium communique aux diverses flammes une coloration pourprée; son spectre est caractérisé par l'absence de raie verte, par huit raies rouges, une orange et une bleue.

Séparation du baryum, du strontium et du calcium. — S'il n'y a pas ordinairement de sel de strontium ni de baryum dans l'économie il n'en est pas de même des composés du calcium.

On peut séparer le baryum par l'acide hydrofluosilicique qui ne précipite pas les deux autres. Le précipité de fluorure de baryum et de silicium, lavé et séché à 100°, contient 57,73 pour 100 de baryte.

Un autre procédé consiste à transformer les bases en sulfates et à les faire digérer ou bouillir avec un carbonate alcalin, qui transforme en carbonate le calcium et le strontium; on traite par de l'acide chlorhydrique étendu et froid, qui dissout les carbonates; le sulfate barytique resté seul est dosé comme nous l'avons dit plus haut.

Sels de lithium. — Depuis quelques années, on emploie particulièrement le carbonate de lithium dans le traitement de la goutte. A haute dose, il pourrait causer des accidents comme les préparations du calcium. Ce carbonate est assez soluble dans l'eau 12/100, soluble dans les acides. Le chlorure et l'azotate colorent en rouge vif les flammes; au spectroscope, cette couleur est accompagnée d'une raie orangée plus faible.

CHAPITRE VIII

RECHERCHE DES POISONS MÉTALLIQUES

e chapitre est un des plus importants au point de vue cologique, à cause de la fréquence des empoisonnets par les composés métalliques, en tête desquels il faut er les arsenicaux. Mais il n'en est pas de même s'il t de la caractéristique chimique pure, car l'état d'avanent de la chimie minérale et de l'analyse chimique des binaisons inorganiques est tel, aujourd'hui, qu'il est ours assez facile à un expert compétent de distinguer oison appartenant à la classe des *métaux* proprement

s propriétés toxiques sont dues non seulement au l de la combinaison, mais surtout à la nature des posés; beaucoup de métaux usuels ne sont vénéneux sous certains états de combinaisons. Il ne faut donc négliger de déterminer, si c'est possible, la nature du u du composé qui a été ingéré; mais c'est surtout le l qu'il faut isoler et caractériser, puisqu'il est la base combinaison toxique.

s composés métalliques présentent ce caractère comque : *les réactions caractéristiques de leurs dissolutions masquées plus ou moins par la présence de matières organes.*

ur obvier à ce grave inconvénient, il faut dans tous les soumettre les matières suspectes à un traitement préa, qui a pour but la destruction de la matière organique.

Nous allons décrire et apprécier les différentes méthodes suivies dans ce but; mais nous dirons avant toute chose que l'on ne doit opérer ainsi que si l'on est certain d'avoir à rechercher un poison minéral.

Lorsque l'expert chimiste n'est guidé par aucune donnée étrangère, lorsqu'on lui a simplement posé cette grave question : Y a-t-il eu empoisonnement? alors la difficulté devient extrême; il faut procéder suivant une méthode générale, telle que celle indiquée chapitre II, c'est-à-dire rechercher tous les poisons volatils ou ceux qu'on peut retirer des matières suspectes par la seule action de dissolvants.

Ce n'est que lorsque tous les poisons volatils ou de nature organique ont été recherchés infructueusement qu'on est en droit de procéder à la recherche de poisons métalliques et pour cela d'opérer la destruction des matières organiques.

Nous avons déjà fait observer que l'examen chimique devait être précédé d'une inspection minutieuse des substances suspectes, pour y retrouver des débris du poison, s'il est de nature peu soluble et de couleur à être distingué soit sur les muqueuses, soit dans les matières des déjections : tel est par exemple le cas de l'acide arsénieux (arsenic blanc). Les substances isolées ainsi seront soumises directement à l'examen physique, microscopique, chimique, etc.

§ 1. — Procédés de destruction des matières organiques.

On a imaginé un grand nombre de méthodes pour détruire les matières organiques; généralement, elles se rapportaient à la recherche de l'arsenic, quelques-unes sont applicables à des cas particuliers.

Je les passerai en revue, mais je crois devoir faire connaître d'abord le procédé général qui a banni à peu près tous les autres, parce qu'il s'applique également bien à tous les cas.

Le principe de la méthode a été indiqué il y a longtemps par Duflos (1838), puis décrit par Millon, modifié par Frésé-

nius, recommandé par Otto, Wurtz, etc. Il est connu maintenant sous le nom de Frésénius et Babo, ou de destruction par l'acide chlorhydrique et le chlorate.

1. *Procédé de Frésénius et Babo.* — Les matières ou les organes, divisés mécaniquement, sont délayés dans un poids d'acide chlorhydrique pur égal au poids des substances supposées sèches. Si cette quantité ne suffisait pas à liquéfier la matière, on y ajouterait de l'eau distillée en quantité nécessaire pour avoir une masse fluide.

On peut opérer le mélange dans une capsule, mais mieux dans un ballon, et même dans une cornue tubulée, pouvant être bouchée et communiquant avec un récipient refroidi, s'il s'agit de la recherche de l'arsenic; cela permet de recueillir l'excès d'acide et les chlorures volatils.

Le ballon ou la cornue ne doivent être remplis qu'à moitié; on chauffe au bain-marie en y projetant, de temps en temps, une pincée (2 gr. environ) de chlorate potassique. L'addition de chlorate détermine la formation de gaz jaune dont le dégagement doit être surveillé; il faut empêcher les liquides de mousser et de déborder, ce qui pourrait arriver si l'on ajoutait trop de chlorate à la fois. Il peut encore arriver qu'on opère avec des liqueurs contenant de l'alcool, de l'amidon, du sucre, qui, réagissant très vivement, pourraient faire beaucoup mousser la masse ou provoquer des soubresauts; dans ce cas, il serait très utile de distiller les matières avant d'opérer l'action destructive, ce qui est facile si l'on agit avec un appareil distillatoire.

L'opération peut être regardée comme terminée, lorsque, après la dernière addition de chlorate (ou d'acide chlorhydrique, s'il a paru nécessaire d'en ajouter), le liquide jaune chauffé pendant quinze à vingt minutes, ne se fonce plus sensiblement. Alors il faut chasser l'excès de chlore, en faisant passer dans la cornue un courant de gaz acide carbonique; le liquide s'éclaircit, et on y voit flotter souvent des débris inattaqués de tissus et des matières grasses; on le jette sur un filtre Berzélius mouillé qui retient tout ce qui était en suspension. Le filtre est lavé à l'eau distillée bouillante jusqu'à épuisement des corps solubles et le résidu (R) gardé avec soin pour être examiné à part.

Le chlore et les combinaisons chlorées qui se forment par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse décomposent les matières organiques, sinon d'une manière totale, mais suffisante dans l'immense majorité des cas. Les métaux sont transformés, quelle que fût leur combinaison primitive, en composés solubles dans le liquide acide; seulement le *chlorure d'argent* et un peu de sulfate de plomb ne sont pas dissous.

Dans le liquide filtré (S) on trouve les métaux et on les caractérise, comme nous le dirons plus loin.

L'*arsenic* s'y trouvera à l'état d'acide arsénique si l'opération a été bien conduite; sinon, on pourrait craindre la production de chlorure volatil, qu'on retrouverait dans le récipient de l'appareil distillatoire.

L'antimoine, l'étain, le mercure, le cuivre, etc., seraient à l'état de chlorures dans la solution, que nous désignons par S.

Le résidu (R) sur le filtre contiendrait le chlorure d'argent, et nous dirons plus loin comment on doit traiter ce résidu et comment on pourrait rechercher spécialement l'argent dans un cas particulier d'intoxication par un sel soluble de ce métal.

2. *Destruction par l'azotate de potasse.* — Ce procédé, indiqué par Rapp en 1817, suivi par Orfila, a été repris et perfectionné par Wœhler; il est décrit par Dragendorff sous le titre de *procédé de Wœhler et Siébold.*

On chauffe les matières organiques avec leur poids d'acide azotique; la masse, devenue homogène, est neutralisée par du carbonate potassique ou de la potasse caustique, puis on y ajoute un poids d'azotate potassique égal au poids de la matière organique, enfin on évapore à sec.

Le produit, bien sec, est introduit par petites portions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge; ce n'est qu'après chaque déflagration qu'on doit introduire une nouvelle quantité du mélange. Si la matière renferme assez d'azotate, elle devient blanche; dans le cas contraire, il faudrait ajouter de ce sel pour que l'oxydation soit complète.

Cette méthode, dans laquelle on a à redouter la volatilisation de certains métaux, comme le mercure, peut être

utile lorsqu'on a les restants d'un cadavre exhumé dont les diverses parties sont méconnaissables. On pourra aussi l'employer pour détruire les matières qui ont résisté au premier procédé et dont les corps gras forment la majeure partie. Il peut être avantageux de les saponifier préalablement et de les faire brûler par l'azotate d'ammoniaque, au lieu d'azotate de potasse.

Le produit de la déflagration renferme les métaux à leur degré supérieur d'oxydation ou à l'état de combinaison potassique ; si les oxydes métalliques sont réductibles à la température où l'on opère, on retrouvera le toxique à l'état métallique. Le résidu est traité par l'eau distillée bouillante, qui dissout les arséniate, antimoniate, stannate, chromate, plombite et zincite alcalin ; les oxydes de bismuth, de cuivre, l'argent et l'or restent insolubles.

3. *Procédé par l'acide azotique.* — Orfila (1839) avait conseillé l'acide azotique concentré pour carboniser les matières organiques et plus tard M. Filhol (1848) modifia avantageusement cette méthode en ajoutant un peu d'acide sulfurique à l'acide azotique. Il y a un vif dégagement de gaz nitreux et souvent projection de matière ; ce procédé défectueux n'est plus employé.

On peut en dire autant de celui de Schneider, qui dans le premier procédé substituait l'acide azotique à l'acide chlorhydrique ; la réaction avec le chlorate de potasse et l'acide azotique est souvent tumultueuse et la masse peut être projetée ; l'acide azotique en excès est plus difficile à éliminer que l'acide chlorhydrique et s'il en reste dans les matières, il y a plusieurs inconvénients pour les recherches ultérieures.

4. *Destruction par la potasse.* — Devergie avait proposé d'ajouter aux matières suspectes de la potasse pure, de faire bouillir jusqu'à ce qu'elles soient très divisées, puis d'y ajouter de l'azotate de chaux et de la chaux ; ce mélange desséché devient pulvérulent et finit par brûler quand on le chauffe, sans déflagrer et en laissant un résidu calcaire qu'on traite par l'acide chlorhydrique.

Le *procédé de Wœhler* consiste aussi dans l'emploi préalable de la potasse ; mais ensuite il sursature par l'acide

chlorhydrique, et dans le liquide il fait passer un courant de chlore.

Ces moyens sont très inférieurs au procédé n° 1.

On peut en dire autant du procédé de Jacquelain, qui détruisait par le chlore gazeux les matières divisées et broyées avec du sable pur.

5. *Procédé de Danger et Flandin.* — On carbonise les matières par l'acide sulfurique concentré à chaud; il y a boursoufflement par dégagement de beaucoup de gaz et formation d'un charbon sec et friable, qui est pulvérisé dans la capsule même où l'on a opéré, humecté avec de l'eau régale, évaporé à sec et repris par l'eau bouillante; on filtre et on concentre au besoin. Ce procédé, autrefois très employé en France pour la recherche de l'arsenic, offre l'inconvénient de faire perdre une certaine quantité de ce corps à l'état de chlorure, formé à l'aide du chlorure de sodium normal. En opérant dans un appareil distillatoire, on évite cet inconvénient.

Le charbon retient le plomb, le bismuth, l'or et quelques autres métaux.

On améliore ce procédé en ajoutant de l'acide azotique à l'acide sulfurique; mais l'opération est toujours très longue et exige l'emploi de vases très grands, à cause de la mousse qui se produit.

6. *Procédé de Schneider et Fyfe.* — Dans ce procédé, particulièrement applicable à la recherche de l'arsenic, on isole ce corps à l'état de chlorure. On introduit la masse suspecte dans une cornue, après l'avoir mélangée avec un grand excès de chlorure de sodium fondu et mis en poudre fine; on chauffe et on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré. L'action de la chaleur doit être continuée longtemps, pour dégager tout le chlorure d'arsenic qui peut rester en partie dans le résidu; celui-ci renfermerait les métaux dont les chlorures ne sont pas volatils.

7. *Procédé par incinération directe.* — On comprend que cette méthode n'est applicable qu'à la recherche des corps non volatils. Il faut brûler dans un courant d'air, tel que dans le moufle d'un fourneau de coupelle, où l'on a mis la substance dans une capsule en platine ou en porcelaine,

selon le cas. Les cendres obtenues sont traitées par l'acide azotique ou chlorhydrique; la solution, filtrée, est soumise aux réactifs.

Précipitation des métaux. — Après la destruction des matières organiques par un des procédés indiqués, il faut isoler le poison métallique. On y parvient par des moyens très variés et surtout en suivant une méthode générale que nous allons faire connaître.

On peut dans certains cas faire usage de l'électrolyse ou encore de la précipitation par quelques métaux très électropositifs, tels que le zinc, ou mieux le magnésium; dans ce cas, le toxique est à l'état métallique, ce qui n'est pas applicable à tous les cas.

Mais le procédé généralement suivi est la précipitation par l'hydrogène sulfuré, qui a l'avantage de séparer les métaux toxiques en groupes distincts.

La matière aura été traitée par le premier procédé (acide chlorhydrique et chlorate); on doit rechercher dans la liqueur tous les métaux, et plusieurs cas peuvent se présenter :

1° le liquide est limpide; il n'y a en résidu que les matières organiques séparées par le filtre. L'arsenic y serait à l'état d'acide arsénique, les métaux à l'état de chlorures; le chlorure de plomb, peu soluble, pourrait ne pas s'y rencontrer; le chlorure d'argent, insoluble, ne s'y trouverait pas.

2° La destruction des matières a laissé un résidu de matières inorganiques; on examinera à part ce dépôt, qui peut être formé de chlorure d'argent ou de plomb, de sulfure de mercure, ou de sulfate de baryte.

3° Le liquide filtré, d'abord limpide, peut se troubler par refroidissement ou surtout par l'addition d'eau; dans ce cas, on recueille le précipité, qui peut contenir du bismuth ou de l'antimoine dont les chlorures sont décomposés par l'eau.

Les autres métaux, tels que arsenic, antimoine, étain, mercure, cuivre, plomb, bismuth, zinc, nickel, cobalt, fer, chrome, etc., sont restés en dissolution dans la liqueur acide claire.

Quelques essais préliminaires faits sur ce liquide acide, mettent sur la voie et permettent de soupçonner au moins la nature du métal dissous; il est rare d'en rencontrer plusieurs à la fois, mais il faut tenir compte de la présence du fer, qui existe toujours dans les matières organiques et se trouve par conséquent dans la liqueur.

Précipitation par un courant de gaz sulfhydrique. — On fait passer dans le liquide, débarrassé de l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique, un courant lent de gaz sulfhydrique bien lavé; on doit opérer avec des liqueurs qui ne soient pas trop concentrées et placées dans un ballon pouvant être chauffé.

Nous dirons de suite que dans ces conditions certains métaux, comme le fer, le zinc, le chrome, ne sont pas précipités (voir plus loin leur séparation).

Il est important de sursaturer le liquide de gaz sulfhydrique, de laisser digérer plusieurs heures, ou même plusieurs jours au besoin, en maintenant l'excès de gaz sulfhydrique, pour être certain de la précipitation de tout métal dissous, et particulièrement de l'arsenic, qui à l'état d'acide arsénique n'est précipité que lentement.

L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions métalliques des précipités de couleurs différentes, et la précipitation n'est point simultanée s'il y a plusieurs métaux; le sulfure d'arsenic se déposera toujours en dernier lieu.

A. S'il se produit un précipité foncé (brun ou noir), il peut y avoir en présence du cuivre, ou de plomb, du mercure, du bismuh. Le sulfure de plomb et le sulfure de mercure, franchement noirs, pulvérulents, se déposent facilement. Le sulfure de cnivre est brun noirâtre, hydraté, se dépose moins facilement, et le liquide surnageant reste longtemps coloré en brun; si la liqueur est chaude, alors le dépôt est noir verdâtre et n'est pas hydraté.

Il arrive parfois que le plomb n'est précipité d'abord que sous forme de chloro-sulfure, qui est d'un rouge cinabre et ne se transforme que plus tard en sulfure. Le mercure se sépare également d'abord en chloro-sulfure de couleur claire.

B. Le précipité est de couleur claire, jaune ou orangée;

peut y avoir de l'arsenic, de l'étain, de l'antimoine. Mais ıssi cette couleur peut être due à du soufre mêlé de ma-ères organiques; le précipité est d'autant plus considérable ıe la destruction de la matière suspecte a été moins com-ète.

Le sulfure d'arsenic, avons-nous dit, est lent à se former, on doit prolonger le traitement par le gaz sulfhydrique, maintenant la température du liquide à 50-60°; ce ɜst souvent qu'à la longue que l'arsenic se dépose sous la ⁻me de sulfure jaune.

Pour de très petites quantités, ce n'est même que par vaporation de la liqueur jaune que les flocons de sulfure réunissent en masse et se déposent.

Comme l'acide arsénieux est décomposé plus facilement e l'acide arsénique, on a proposé de réduire ce der-ır par l'acide sulfureux, avant le traitement par l'hydro-ıe sulfuré. Pour cela, on chauffe le liquide au bain-marie ɔn y ajoute une solution saturée de gaz sulfureux, soit sulfite, jusqu'à ce que l'odeur sulfureuse soit bien pro-ıcée, puis on chauffe pour en chasser l'excès.

)n ne doit avoir recours à ce moyen que si, étant certain la présence de l'arsenic, on était pressé d'arriver à sa ɛcipitation à l'état de sulfure.

:. Le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré, quelle que ; sa composition, sera recueilli sur un filtre, où on le ɛra soigneusement avec une solution étendue de gaz fhydrique; on doit employer un filtre de papier fin, bien ɜ préalablement et de dimension en rapport avec l'im-tance du précipité, sans trop tenir compte de la masse liquide.

ıe liquide filtré provenant de la séparation du précipité ; être conservé pour un examen ultérieur.

ıes sulfures précipités se divisent en deux sections :

ıulfures solubles dans le sulfhydrate ammonique;

ıulfures insolubles dans le sulfhydrate ammonique.

)ans la première catégorie se trouvent les sulfures d'ar-ic, d'étain, d'antimoine; dans la seconde, les sulfures de vre, de mercure, de plomb, etc.

ıe précipité, encore humide, est traité par du sulfhydrate

ammonique étendu d'un peu d'eau ammoniacale. En prenant certains soins, on peut faire ce traitement sur le filtre même, ou bien étendre le filtre dans une capsule et faire digérer avec le sulfhydrate. La solution qui en résulte est recueillie et mise à part pour un traitement ultérieur. On peut encore percer le filtre et faire tomber le précipité dans un ballon ou un verre pour le traitement. S'il y a un résidu, il faut le séparer par filtration et le conserver à part.

Quelle que soit la nature du précipité, cette manipulation sépare les sulfures solubles de ceux insolubles; les précipités jaunes étant solubles, laissent généralement de faibles résidus; le contraire a lieu si l'on a traité des précipités noirs, insolubles, de sorte que la partie la plus importante est tantôt la solution, tantôt le résidu insoluble.

Supposons un seul métal précipité à la fois, on pourra reconnaître sa nature aux caractères suivants :

1° PRÉCIPITÉ JAUNE. — Le sulfure jaune d'*arsenic* est soluble dans l'*ammoniaque* et dans le sulfhydrate, insoluble dans l'acide chlorhydrique. — Le sulfure d'*étain* est insoluble dans l'ammoniaque et soluble dans le sulfhydrate, ainsi que dans l'acide chlorhydrique chauffé. — Le sulfure d'*antimoine*, de couleur orangée, s'il est pur, se comporte comme le sulfure d'étain.

2° PRÉCIPITÉ BRUN OU NOIR. — *Bismuth :* insoluble dans l'ammoniaque et le sulfhydrate, soluble dans l'acide chlorhydrique. — *Mercure :* insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'eau régale. — *Plomb :* l'acide azotique le change en sulfate. — *Cuivre :* un peu soluble dans le sulfhydrate ammonique, soluble dans le cyanure de potassium, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, mais insoluble dans l'acide sulfurique et dans le sulfure sodique.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les précipités sont rarement exempts complètement de matière organique, et même un précipité de cette nature, mêlé de soufre précipité, peut simuler un sulfure métallique, en l'absence d'un métal.

Pour être fixé à cet égard et pour éloigner la matière organique, surtout dans la recherche de l'arsenic, Meyer a indiqué un procédé qui a détrôné tous les autres, pour ce cas particulier. Il consiste à fondre le précipité avec un

mélange de carbonate et de nitrate sodique; on forme ainsi de l'arséniate de soude soluble et, s'il y a de l'antimoine, de l'antimoniate insoluble dans l'eau et dans une solution alcaline. On obtient donc une séparation nette des deux toxiques qui pourraient être confondus par d'autres caractères communs.

Si même le résidu contenait du sulfure d'étain, il se transformerait en acide stannique facile à séparer de l'arséniate.

On opérera de la manière suivante : arroser le résidu dans la capsule avec de l'acide azotique fumant et évaporer à une douce chaleur, jusqu'à ce que la matière humide ait une teinte jaune bien franche.

On ajoute alors un peu de soude pour neutraliser le reste d'acide, puis on mélange du nitrate sodique et du carbonate finement pulvérisés; enfin on introduit le mélange dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe progressivement.

Au commencement, la masse brunit et noircit, puis elle se décolore et fond en un liquide incolore, qui contiendra de l'*arséniate sodique* dans le cas où le résidu traité contenait du sulfure d'arsenic; il y aurait en outre de l'azotate, de l'azotite, du sulfate et du carbonate sodiques. Dans le cas de l'antimoine, on y trouverait de l'antimoniate de soude.

On traite la masse fondue par la quantité d'eau distillée nécessaire en chauffant doucement; si tout se dissout, il n'y a pas d'antimoniate; dans le cas contraire, le résidu est séparé par filtration; on y recherchera l'antimoine. La liqueur filtrée servira à la recherche de l'arsenic.

Métaux non précipités par l'hydrogène sulfuré. — 1° Le liquide limpide est additionné d'acétate sodique, qui transforme l'acide chlorhydrique en chlorure de sodium, de sorte que l'acidité de la liqueur est due alors à l'acide acétique. On fait repasser un courant de gaz sulfhydrique, et il se forme un précipité lorsque la liqueur renferme du zinc ou du nickel et du cobalt; le précipité est blanc ou noir;

PRÉCIPITÉ BLANC. — *Zinc* : le précipité est soluble dans l'acide sulfurique, la solution est incolore.

PRÉCIPITÉ NOIR. — *Nickel* : la solution dans l'acide sulfurique est verte. — *Cobalt* : la solution acide est rouge.

2° Le liquide qui n'a pas précipité par l'hydrogène sulfuré,

ou s'il a précipité, après filtration, est rendu alcalin par de l'ammoniaque auquel on ajoute un peu de sulfhydrate; il se forme un précipité :

NOIR pour le *fer :* les précipités, solubles dans l'acide acétique, sont insolubles dans la potasse ;

CHAIR pour le *manganèse :* les précipités, solubles dans l'acide acétique, sont insolubles dans la potasse;

VERT BLEUATRE pour le *chrome :* les précipités sont solubles dans la potasse ;

INCOLORE pour l'*aluminium :* les précipités sont solubles dans la potasse.

§ 2. — Etude particulière des poisons métalliques.

Après ces notions générales pour la recherche des poisons métalliques, nous allons passer en revue chaque toxique en particulier, et faire connaître les procédés et les réactions caractéristiques qui leur sont applicables.

Arsenicaux. — Il n'y a pas de poison qui ait donné lieu à autant d'affaires criminelles et de recherches toxicologiques. Le public en connaît les propriétés, et il peut s'en procurer des quantités assez notables; d'ailleurs avec un toxique qui agit à des doses faibles, faciles à administrer, le coupable espère réussir à atteindre son but criminel. L'arsenic sert aussi pour des empoisonnements volontaires et a été souvent la cause d'intoxications accidentelles.

Le groupe des arsenicaux est représenté par l'arsenic et ses différentes combinaisons; les principales sont : les acides arsénieux et arsénique et leurs sels, arsénites et arséniates; le chlorure et l'iodure; les sulfures et les matières colorantes arsenicales, comme *vert de Scheele* (arsénite de cuivre) et vert de Schweinfurth (acéto-arsénite de cuivre); enfin certains minerais arsénifères, tels que *mispikel* (arsénio-sulfure de fer), *cobalt arsenical*, etc.

Citons pour mémoire l'hydrogène arsénié, la liqueur de Cadet (oxyde de cacodyle) et l'acide cacodylique, les plus terribles des poisons, mais qui n'ont pu être la cause que d'accidents imprévus et involontaires.

De tous ces composés, c'est l'acide arsénieux (arsenic blanc) qui est le plus important et qui a été l'instrument de la plupart des empoisonnements criminels; les plus célèbres sont dus à son emploi.

Les autres combinaisons ont été surtout la cause d'accidents nombreux, qui intéressent l'hygiène et la pathologie, mais dont le chimiste est appelé à déterminer la cause.

L'acide arsénique et les arséniates usités dans la préparation des couleurs d'aniline (fuschine, etc.) ont été cause d'accidents qui ont ému le public. En médecine, on se sert d'arséniates divers et d'arsénites (liqueurs de Biett, de Pearson, de Fowler), dont l'administration à trop forte dose pourrait être mortelle.

Les sulfures simples ou multiples sont employés comme dépilatoires, et, comme ils renferment toujours de l'acide arsénieux, ils sont dangereux.

Le chlorure et l'iodure d'arsenic ont été employés comme médicaments ; ils peuvent causer des accidents graves à très faible dose.

Le vert de Scheele et le vert de Schweinfurth sont employés trop souvent, dans la fabrication des papiers de tenture, la coloration des étoffes et des fleurs artificielles, des jouets d'enfants, etc. ; ces matières colorantes, appliquées sans mordant, ne tiennent pas bien, et une fine poussière verte se détache entre les mains des ouvrières qui s'en servent.

Les papiers de tenture et les rideaux verts ont causé des accidents ; il en est de même des robes de bal dont la couleur est due à un vert arsenical. On le comprendra, si l'on se rappelle que Zinreck a trouvé, dans 20 aunes de tarlatane, 300 grammes de vert de Schweinfurt contenant 60 grammes d'arsenic.

Dans un temps, on préparait à l'acide arsénieux la mèche des bougies ; on en colore par le vert de Schweinfurt; ces bougies, en brûlant, répandent des vapeurs arsénicales délétères.

C'est dans les laboratoires de chimie qu'on a eu à déplorer de cruels accidents par le gaz hydrogène arsénié (mort de Gehlen) et autres préparations qui ne sont pas entre les mains du public.

Absorption de l'arsenic. Organes à soumettre à l'analyse. — L'acide arsénieux, quoique très peu soluble dans l'eau, pénètre rapidement dans le sang, car, peu de minutes après qu'il a été ingéré, on le retrouve dans l'urine.

Si, au lieu d'être dissous, il est à l'état solide, il agit plus lentement; mais, surtout s'il est entouré de corps gras, son absorption devient plus lente.

Les arsénites et arséniates solubles agissent plus rapidement; ceux insolubles deviennent solubles dans les liqueurs acides du suc gastrique.

L'hydrogène arsénié rapidement absorbé agit sur le sang et en modifie la matière colorante; il réduit l'hémoglobine, qu'il détruit ensuite; le sang offrant des altérations analogues dans l empoisonnement par un composé arsenical quelconque, il faut en conclure que l'arsenic est surtout un poison hématique.

Dans l'empoisonnement aigu, il y a en outre des effets locaux, des altérations des muqueuses que le poison a touchées; mais il peut arriver que l'absorption soit assez rapide pour qu'aucune modification pathologique sensible se soit produite.

Lorsque les doses sont un peu fortes, il y a généralement des vomissements; il s'ensuit que l'analyse des déjections et des urines doit toujours être faite, d'autant plus que c'est là seulement qu'on peut trouver le poison, si le patient n'a pas succombé.

Le sulfure d'arsenic pur et les arsénites insolubles de fer, de magnésium, sont considérés comme peu ou point vénéneux et on cherche à les former dans l'estomac par l'administration de contre-poisons tels que la magnésie hydratée, l'oxyde ferrique hydraté, le sesquisulfure de fer hydraté. Ces composés se trouveraient dans les vomissements, plus ou moins mélangés ou combinés à l'arsenic.

Quant aux organes, il n'est pas démontré que le foie ait une propriété élective pour ce poison; seulement il en absorbe plus rapidement que les autres organes, et en plus grande quantité. Le chimiste expert ne devra donc pas borner ses recherches au tube digestif, mais analyser aussi le sang, le foie, quelquefois les muscles et même les os.

echerche de l'arsenic dans les matières suspectes. — *is préliminaires.* — Comme l'acide arsénieux est une ère blanche, peu soluble, qu'on administre souvent en lre grossière, c'est ici le cas de faire précéder l'examen ıique d'une inspection minutieuse des substances sou- s à l'expertise. On doit chercher à retrouver des grains

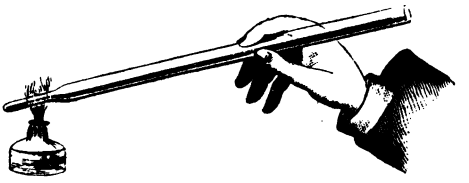


Fig. 40.

:s, soit dans les vomissements, soit dans les replis des ıeuses, par des lavages appropriés et en s'aidant d'une e loupe.

pposons qu'on en ait rencontré ; il s'agit de constater :es grains sont réellement de l'acide arsénieux.

ur cela, on en introduit dans la partie inférieure rétrécie rmée d'un tube de verre de la forme indiquée dans la ; 40, et on fait tomber par-dessus un petit cylindre de ıon de bois bien calciné ; on chauffe d'abord la partie t le charbon, puis on comprend dans la flamme de la ə l'extrémité où l'on a placé le grain blanc. Si c'est de

Fig. 41. — Tube à réduction.

nic blanc, il se volatilise, et ses vapeurs se réduisent ssant sur le charbon ; l'arsenic métallique se condense forme d'anneau dans les parties froides du tube.

fait plus sûrement cette réaction dans un petit tube ; d'un bout (fig. 41) ; on y introduit le corps suspect ıgé à 6 fois son poids d'un mélange à parties égales ranure de potassium et de carbonate sodique sec. On

obtient comme précédemment un enduit noir ou brun noir dans la partie froide du tube (anneau arsenical).

En chauffant cet anneau, on le volatilise et on le déplace, en l'oxydant en partie en fins cristaux blancs qui se condensent au delà et qu'on peut reconnaitre à la loupe.

Cette oxydation se fait complètement si l'on sépare la partie inférieure du tube et qu'on chauffe l'anneau dans un courant d'air; on sent alors l'odeur alliacée de l'arsenic qui brûle.

Tous ces caractères sont l'indice de la nature des grains blancs; les tubes avec leurs anneaux métalliques doivent tre gardés comme pièces de conviction et de contrôle.

Si l'on a pu recueillir ainsi plusieurs grains d'acide arsénieux, on poursuit les autres réactions caractéristiques.

Un grain chauffé dans un tube avec de l'acétate sodique sec et de la soude dégage l'odeur si caractéristique de l'oxyde de cacodyle.

On dissout un grain dans l'eau bouillante et on y ajoute quelques gouttes de solution d'azotate d'argent, puis avec précaution on sature par un peu d'ammoniaque, qu'il ne faut pas mettre en excès; on obtient un *précipité jaune d'arsénite d'argent.*

On fait avec la matière une solution chlorhydrique et on y verse une solution saturée d'hydrogène sulfuré; il se produit un *précipité jaune de sulfure d'arsenic.*

On suroxyde un grain blanc par l'acide azotique dans un tube, à chaud; on chasse l'excès d'acide et on ajoute de l'azotate d'argent, puis de l'ammoniaque; il apparait un *précipité brun d'arséniate d'argent.*

La solution bouillante soit d'acide arsénieux, soit d'acide arsénique, dans l'acide chlorhydrique, se réduit très facilement sous l'influence de chlorure stanneux. Le métal se précipite en dépôt brun volumineux.

La matière transformée en acide arsénique, on sature par l'ammoniaque et on ajoute du sulfate de magnésie et du chlorure ammonique; on obtient un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien.

La solution d'acide arsénieux est très réductrice, comme on sait; elle décolore la solution de permanganate potas-

sique; elle réduit l'acide chromique et les chromates en oxyde vert de chrome.

Enfin on emploiera un de ces grains blancs à la production d'hydrogène arsénié dans l'appareil de Marsh.

Si l'on a trouvé des grains ou des paillettes de couleur foncée, on peut prouver qu'on a affaire à l'arsenic dit mort aux mouches, poudre aux mouches.

Chauffés seuls dans un tube, ils donnent un anneau métallique.

Projetés sur un charbon ardent, ils répandent une odeur alliacée.

Chauffés avec de l'acide azotique fumant, ils se dissolvent en tout ou en partie, en fournissant de l'acide arsénieux ou arsénique, reconnaissables aux caractères indiqués plus haut.

Les essais préliminaires ne suffisent pas dans la majorité des cas; ils peuvent avoir été infructueux; il faut rechercher l'arsenic dans les aliments, les matières vomies, les contenus d'estomac et d'intestins, dans l'urine et dans les organes.

Séparation et constatation de l'arsenic. — Les matières organiques ont été détruites par le procédé 1, dit de Frésénius et Babo (page 203), et la précipitation par l'hydrogène sulfuré a été opérée.

On a obtenu un précipité qui varie du blanc jaunâtre au jaune vif; c'est un mélange de soufre et de trisulfure d'arsenic, plus une certaine quantité de matière organique de nature indéterminée. Il faut d'abord transformer le précipité insoluble en une combinaison soluble et se débarrasser du soufre et des matières organiques qui le souillent. L'oxydation par l'acide azotique remplit ces deux conditions; elle peut s'effectuer par voie sèche ou par voie humide.

L'oxydation par voie sèche se fait par le procédé de Meyer, exposé plus haut (page 210); par voie humide, on opère ainsi :

On traite le précipité par de l'ammoniaque, qui dissout le sulfure d'arsenic, ainsi qu'un peu de soufre et de matière organique; le liquide filtré est neutralisé par de

l'acide sulfurique dilué, puis on en ajoute encore pour rendre le liquide très acide, et on le fait évaporer en y projetant un peu d'azotate sodique.

Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses et qu'au contraire on voit apparaître les fumées blanches d'acide sulfurique, l'opération est assez avancée pour que le liquide soit propre à la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh.

Si l'on a opéré l'oxydation par voie sèche, il faut aussi évaporer le liquide avec de l'acide sulfurique pour chasser tout composé nitreux; car, d'après la remarque de Blondlot, l'hydrogène arsénié gazeux (arséniure trihydrique) ne se forme pas en présence d'acide azotique ou de composés nitreux, mais seulement alors l'hydrure solide d'arsenic, qui n'est pas volatil.

Frésénius recommande pour oxyder le précipité un mélange d'acide azotique et sulfurique; on peut bien réussir ainsi à détruire la matière organique restante, à oxyder le soufre et l'arsenic; après que toute trace d'acide azotique a été chassée, on peut introduire le liquide acide dans un appareil à hydrogène pur.

De tout temps, on a regardé la séparation de l'arsenic sous forme métallique comme la preuve la plus certaine de la présence de ce toxique. La réduction de l'arsenic peut s'effectuer de différentes manières; nous passerons en revue les principales, mais nous dirons de suite que le procédé de Marsh, tel qu'il est aujourd'hui appliqué avec ses perfectionnements, se fait remarquer par sa simplicité, sa facile exécution et la certitude de réussir à démontrer la présence des plus faibles traces d'arsenic.

1° *Procédé de Marsh.* — Cette méthode, qui a été imaginée par James Marsh, employé de l'Arsenal de Londres, en 1836, repose sur les faits suivants :

a. Lorsque l'hydrogène naissant se trouve en contact avec un composé oxygéné de l'arsenic, il se combine à l'arsenic, en formant le trihydrure, gaz incolore à odeur alliacée.

b. Ce gaz (hydrogène arsénié) est combustible et donne, en brûlant, de l'eau et de l'acide arsénieux, qui communique à la flamme une teinte livide.

Si la combustion est gênée, l'hydrogène brûle d'abord et bandonne l'arsenic qui se dépose sur les corps froids avec squels on aplatit la flamme, en formant des taches brunes ı noires miroitantes.

c. L'hydrogène arsénié est décomposé par la chaleur; si ɔn fait passer ce gaz dans un tube chauffé, on voit se ɨposer l'arsenic, en anneau noir miroitant, dans la partie oide du tube, au delà du point chauffé.

Ce sont ces taches et ces anneaux que l'on cherche à ɨtenir dans la détermination de l'arsenic.

Les appareils à production d'hydrogène peuvent pré-nter des dispositions variées, mais elles sont toujours fort nples. Un flacon à large ouverture, ou un ballon à fond ıt, munis d'un bouchon à deux trous, peuvent suffire; linairement, on prend un flacon de Woulf à deux tubu-

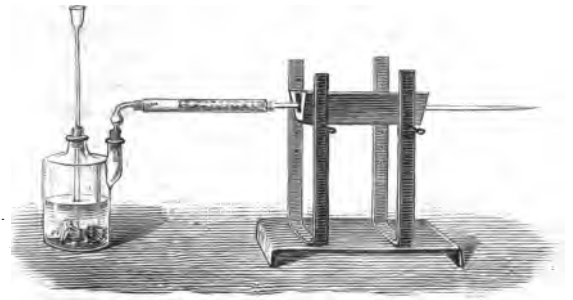


Fig. 42. — Appareil de Marsh (de l'Académie).

es, dont l'une porte un tube droit à entonnoir, pénét jusqu'au fond du vase; l'autre est munie d'un ɨe de dégagement. On enflamme le gaz, qui a été pro-t dans l'appareil à l'aide de zinc et d'acide sulfurique ɨolument purs; la flamme en est toujours jaune, et, si l'écrase avec une soucoupe de porcelaine, on n'y voit ɔaraître que des gouttelettes d'eau. Il est très essentiel faire cet essai préliminaire avant d'introduire par l'en-noir du tube droit un peu du liquide suspect.

ɔ'il y a de l'arsenic, on voit bientôt la flamme s'allonger,

devenir blanc bleuâtre, et, si alors on l'écrase encore avec une soucoupe froide, il s'y dépose plus ou moins de taches brunes ou noires miroitantes.

Avec l'appareil simple ci-dessus, il pourrait y avoir une cause d'erreur produite par l'entraînement du liquide dans le dégagement gazeux un peu vif; alors on aurait sur la soucoupe des taches noires (de zinc ou de crasse) qui ne seraient pas de l'arsenic.

Pour parer à cet inconvénient, l'Académie des sciences fait suivre le tube de dégagement d'un tube plus large, rempli de coton, qui doit retenir l'eau et les impuretés entraînées (fig. 42).

Le tube de dégagement qui vient ensuite peut être chauffé pour obtenir des anneaux; s'il est en verre trop fusible, on l'enveloppe de clinquant pour empêcher sa déformation; la flamme n'offre plus alors que d'une façon peu marquée les caractères de la flamme franchement arsenicale, puisque la majeure partie de l'arsenic s'est déposé. On peut former, si le tube est assez long, plusieurs anneaux successifs, et les avoir isolés, en se servant d'un tube à parties séparées par des étranglements.

Une excellente disposition d'appareil de Marsh, pouvant fournir tous ces résultats, est celle que M. Otto a fait connaître dans son *Instruction sur la recherche des poisons*.

L'appareil se compose d'un flacon producteur de gaz hydrogène pur, muni d'un tube abducteur coudé à angle droit, auquel est joint un tube desséchant (contenant, entre des bourres de coton, de la potasse caustique et du chlorure de calcium), puis d'un tube réducteur assez long, divisé par des étranglements et terminé en pointe effilée. Toutes les parties doivent être soutenues par des supports, et les joints en caoutchouc fermer hermétiquement (fig. 43).

Le dégagement d'hydrogène doit être modéré et obtenu avec de l'acide étendu de 3 parties d'eau, après refroidissement; cela est important pour éviter une élévatiou de température qui chargerait trop le gaz de vapeur d'eau.

Dès qu'on a la certitude que l'air a été expulsé de l'appareil par le courant d'hydrogène et qu'il n'y a pas de fuites, on allume le gaz, puis on essaye avec une soucoupe de

rcelaine, et on chauffe le tube à réduction. Si au ut de quelque temps il ne s'est montré aucune trace mélique, ni dans le tube ni sur les soucoupes, c'est la preuve l'absence d'arsenic dans les réactifs; l'*essai à blanc* est miné.

Il faut continuer le même régime de dégagement d'hydroe, ou le recommencer avec les mêmes matériaux dont pureté est reconnue; alors on introduit dans l'appareil e petite partie du liquide soupçonné arsenical.

On essaye la flamme en l'écrasant avec la soucoupe, et, s'il

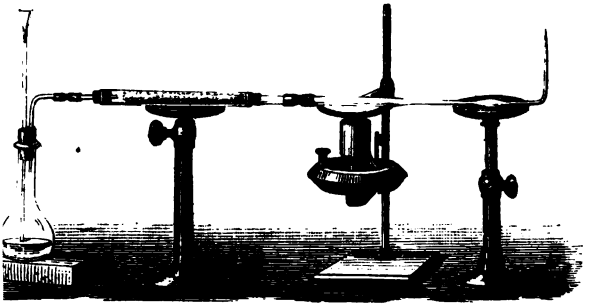


Fig. 43. — Appareil de Marsh, modifié par Otto.

une tache noire miroitante, on chauffe le tube réducteur r produire un anneau; on continue ainsi à introduire le ide arsenical et à recueillir des taches et des anneaux, serviront aux essais chimiques et comme pièces de conion.

près la formation des anneaux et des taches, pour ne laisser perdre la moindre trace d'arsenic, on éteint le et on tourne le tube recourbé, la pointe en bas, en la ant plonger dans une solution d'azotate d'argent. Cette ution se colore en noir par réduction de l'argent, et le ide contient de l'acide arsénieux avec l'excès d'azotate gent; dans cette opération, on peut remplacer l'azotate le sulfate d'argent.

i l'on manquait de zinc pur pour la préparation de l'hygène, M. Naquet recommande l'amalgame de sodium,

qui donne un courant régulier de gaz pur, dont le dégagement est plus vif dans un liquide acide.

La sensibilité du procédé de Marsh, perfectionné, est tout à fait remarquable; on retrouve ainsi les plus faibles traces d'arsenic, car, avec un milligramme d'acide arsénieux par litre de liquide, on obtient encore soit un enduit brun dans le tube, soit des taches sur la porcelaine.

En suivant le procédé de destruction des matières organiques et la méthode générale de séparation des métaux, qui ont été exposés au commencement de ce chapitre, puis faisant usage de l'appareil de Marsh que nous venons de décrire, il nous parait impossible que la présence de l'arsenic échappe à l'expert dans un cas de toxicologie.

Ce que nous allons dire maintenant appartient bien plus à l'historique de cette question qu'au sujet actuel.

Primitivement, on introduisait dans l'appareil de Marsh les liquides résultant du traitement des masses organiques; mais, outre que l'on ne peut opérer ainsi que pour la recherche exclusive de l'arsenic, il se produisait une telle abondance de mousse qu'il y avait souvent débordement du liquide de l'appareil et que l'essai était impraticable.

On ne réussissait pas à ralentir la formation d'écume par de l'huile ou de l'alcool, et d'ailleurs un liquide renfermant des matières organiques peut donner par lui-même sur la porcelaine des taches brunes.

Plus tard, on crut pouvoir introduire aussi directement dans l'appareil de Marsh le liquide acide du traitement des matières par le chlorate et l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, il y a encore des causes d'erreur; il peut se trouver des corps qui empêchent la production de l'hydrogène arsénié, et l'acide chlorhydrique qui se trouve dans le liquide devient très gênant par sa volatilité.

Enfin, en admettant le cas de la recherche unique de l'arsenic, il peut se trouver à côté un autre métal, introduit dans l'économie pendant le traitement de l'empoisonnement: nous voulons parler de l'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium). Pfaff et Thomson, chacun de leur côté, ont reconnu que l'antimoine donne, dans les mêmes circonstances que l'arsenic, de l'hydrogène antimonié, décompo-

sable par la chaleur et se comportant comme l'hydrogène arsénié au point de vue des anneaux miroitants et des taches. Ce serait là une nouvelle cause d'erreur, qui aurait ébranlé le procédé de Marsh, si l'on ne connaissait un grand nombre de réactions caractéristiques pour distinguer les taches et les anneaux d'arsenic et d'antimoine.

D'ailleurs toutes ces réactions, qu'on devra exécuter comme moyen de contrôle, sont devenues inutiles si l'on suit bien la méthode générale classique, et si dans le doute on fait usage du procédé de Meyer (page 210) qui sépare si complètement l'antimoine de l'arsenic.

En opérant ainsi, il est toujours possible de n'introduire dans l'appareil qu'un liquide exempt d'antimoine, et on n'aura pas à craindre la moindre confusion ; voyons néanmoins comment on arrive à cette confirmation importante que les taches et les anneaux sont de l'arsenic et non de l'antimoine.

Examen comparatif des anneaux et taches d'arsenic et d'antimoine.

ARSENIC	ANTIMOINE
Anneaux brillants ; taches d'un noir brillant ; volatils avec odeur alliacée.	Anneaux brillants ; taches grises au centre, noires sur les bords ; très difficilement volatils ; pas d'odeur.
Courant de gaz sulfhydrique dans tube chauffé, donne un anneau jaune de sulfure d'arsenic.	Même réaction produit un anneau orangé de sulfure d'antimoine.
Courant de gaz chlorhydrique, sur le sulfure ; il n'est pas altéré.	Même action, il se forme du chlorure d'antimoine volatil et décomposable par l'eau.
L'acide azotique fait disparaître les taches d'arsenic ; si l'on évapore la liqueur et qu'on ajoute de l'azotate d'argent ammoniacal, on a un précipité ou une coloration rouge brun d'arséniate d'argent.	Par l'acide azotique, il y a formation d'acide antimonique blanc, qui ne change pas par l'azotate d'argent ammoniacal.
Les taches traitées par sulfhydrate ammonique se dissolvent lentement ; par évaporation, il reste un sulfure jaune.	Par le même moyen, la dissolution est rapide ; il se produit par évaporation un sulfure orangé.

ARSENIC	ANTIMOINE
Un hypochlorite alcalin, exempt de chlore, mis en contact avec les taches, les dissout très rapidement.	L'hypochlorite n'a aucune action sur les taches antimoniacales.
Le nitro-prussiate alcalin est sans action.	Le nitro-prussiate dissout l'antimoine.

Nota. — Pour soumettre plus commodément les taches à l'action des réactifs, lorsqu'il faut chauffer surtout, il est bon de se servir pour les obtenir avec la flamme de l'hydrogène arsénié, de petites capsules de porcelaine à fond plat et peu profondes.

Après l'examen des anneaux et des taches, il convient d'examiner la solution d'azotate d'argent où l'on a fait passer le gaz. L'hydrogène antimonié produit aussi un précipité dans l'azotate d'argent, mais son action est différente ; avec l'arsenic, il se sépare de l'argent métallique, et le liquide contient de l'acide arsénieux ; avec l'hydrogène antimonié, il n'y a que l'hydrogène d'oxydé, et l'antimoine réduit se précipite avec l'argent ; le liquide ne contient pas trace d'antimoine.

Si donc il s'est produit un précipité dans la liqueur argentique, il faut le séparer par filtration et essayer la liqueur en y ajoutant avec la plus grande précaution de l'ammoniaque pour la neutraliser ; s'il y a de l'arsenic, on obtient un précipité jaune d'arsénite d'argent. La présence de l'acide arsénieux étant constatée, on peut le séparer de l'argent, en précipitant ce dernier par l'acide chlorhydrique, filtrant et dans la liqueur faisant passer un courant de gaz sulfhydrique ; on refait ainsi du sulfure d'arsenic.

Quant au précipité primitif qui peut contenir de l'antimoine, on le traite par une solution bouillante d'acide tartrique, et la solution obtenue donne par le gaz sulfhydrique un précipité orangé de sulfure d'antimoine.

Toutes ces recherches analytiques, qui ont eu autrefois quelque valeur, sont aujourd'hui sans application pour le cas qui nous occupe ; il n'est plus que très accessoire de faire passer les gaz dans la solution argentique et de rechercher l'antimoine, si l'on a suivi le procédé classique.

2° *Procédé de Frésénius et Babo.* — Cette méthode, qui a eu son importance autrefois, parce qu'elle rendait impossible de confondre l'antimoine avec l'arsenic, a perdu aujourd'hui toute sa valeur.

Ce procédé consiste à isoler l'arsenic du sulfure en chauffant celui-ci avec un mélange de carbonate et de cyanure alcalin. On se sert d'un appareil composé : 1° d'un flacon pouvant donner un courant continu et gradué de gaz acide carbonique; 2° le gaz traverse un système desséchant à acide sulfurique ou à chlorure de calcium; 3° le gaz sec traverse ensuite un bout de tube à analyse effilé à son extrémité libre.

Le sulfure d'arsenic précipité (voir *Méthode générale*) est desséché, puis mêlé avec 12 parties d'un mélange de 3 p. de carbonate sodique et 1 p. de cyanure de potassium anhydres. La matière est introduite dans le tube à combustion, et on fait passer le gaz, qui nettoie et dessèche les tubes ; on chauffe le tube, à l'aide d'un bec de Bunsen ou d'une bonne lampe Berzélius à alcool, en commençant par la partie qui précède le point où se trouve la matière. Quand toute l'humidité a disparu, on porte la flamme sous le mélange, et, s'il y a de l'arsenic, on voit se former au delà un anneau miroitant.

Le seul avantage de ce procédé, antérieur à celui de Marsh, est que l'antimoine et l'étain, qui seraient également réduits, ne se volatilisent pas; mais il y a généralement un peu de perte, qui se constate par l'odeur alliacée, perçue à la pointe effilée du tube réducteur ; de plus, Rose a signalé que l'arsenic peut se transformer en partie en sulfo-arsénite de sulfure de sodium, qui ne se volatilise pas ; ceci arrive surtout si le précipité de sulfure d'arsenic contenait un grand excès de soufre.

La réduction du sulfure d'arsenic par le cyanure potassique peut se faire plus simplement dans un tube en verre étiré et soufflé en boule à la partie inférieure ; on y introduit la matière sèche, et on nettoye le tube avec du papier à filtrer roulé ; puis on chauffe la boule et on voit l'arsenic réduit former, dans la partie étroite et au commencement de la partie élargie, un miroir métallique très caractéristique.

3° *Procédé d'Osann, Gaultier de Claubry, de Bloxam et autres.* — On cherche à isoler l'arsénic à l'état d'hydrogène arsenié en se servant de l'électrolyse. Cette méthode très sensible exige que tous les réactifs employés soient d'une pureté absolue et vérifiés pour constater l'absence d'arsenic. Les substances organiques ne gênent pas, car l'addition d'un peu d'alcool suffit pour faire tomber la mousse.

L'appareil recommandé par Bloxam se compose d'une cloche tubulée, fermée à sa partie inférieure par une feuille

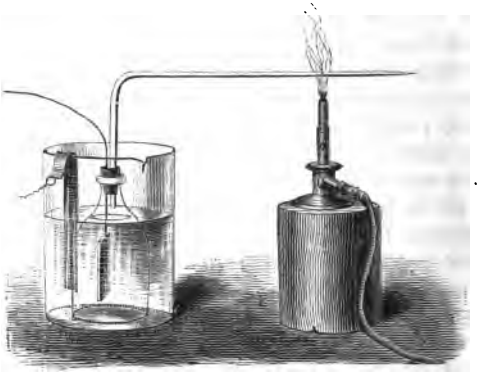


Fig. 44. — Appareil de Bloxam.

de papier parchemin ; la tubulure porte un bouchon dans lequel s'engage un tube recourbé en verre peu fusible et un fil de platine, terminé par une lame, pour servir d'électrode négative. La cloche plonge dans un vase cylindrique contenant de l'acide sulfurique étendu d'eau et une lame de platine qui communique avec le pôle positif de la pile. Si les matières suspectes mises dans la cloche contiennent de l'arsenic, il se dégage sous l'influence du courant, de l'hydrogène arsénié qui sort par le tube qui surmonte la cloche ; en chauffant ce tube, on obtient un anneau, et en enflammant le gaz à sa sortie on peut avoir des taches sur des soucoupes de porcelaine (fig. 44).

Ce procédé est d'une grande sensibilité ; mais, s'il y avait

de l'antimoine, il se formerait aussi de l'hydrogène antimonié ; les autres métaux resteraient dans la liqueur.

Pour que la méthode réussisse bien, il convient de détruire les matières organiques et de réduire l'acide arsénique en acide arsénieux.

4° — La dialyse avait été recommandée dans la recherche de l'arsenic, pour séparer les matières organiques; mais les expériences à ce sujet n'ont donné que de très médiocres résultats ; les corps gras surtout empêchent l'acide arsénieux de passer au dyaliseur.

5° — Nous ne parlerons pas des autres procédés, tels que ceux de Raspail, de Reinsch, de J. Wenger, qui ne peuvent rendre aucun service, dans l'état actuel de la question.

6° *Dosage de l'arsenic.* — Il est bien rare qu'il y ait intérêt à doser un poison qui donne la mort à dose si faible; cependant cela peut arriver. Ce dosage se fait soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, soit par toute autre méthode (voir les ouvrages d'analyse chimique); mais le procédé le plus employé est le titrage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ou de pyro-arséniate magnésien.

Il faut d'abord transformer l'arsenic en acide arsénique et le précipiter ensuite par le mélange de chlorure de magnésium et d'ammonium ammoniacal. On ne recueille le précipité que douze heures après et on le lave avec de l'eau légèrement ammoniacale, jusqu'à ce que les eaux de lavage acidulées par l'acide azotique ne précipitent plus par l'azotate neutre d'argent. Le précipité desséché à 100° et pesé renferme 60,53 pour 0/0 d'acide arsénique ou 39,477 d'arsenic métal; si on le calcine, il se transforme en pyro-arséniate magnésien très fixe, qui contient, pour 100, 48,387 d'arsenic.

Antimoniaux. — Les composés de l'antimoine sont rarement employés dans une intention criminelle; mais quelques-uns sont très usités en médecine et des accidents peuvent se produire. Leurs propriétés émétiques sont surtout mises à profit soit dans les maladies, soit comme traitement des empoisonnements, de sorte que l'expert toxicologiste peut rencontrer souvent l'antimoine dans ses

recherches, même alors qu'il ne doit pas être considéré comme le toxique à rechercher.

Les combinaisons principales d'antimoine sont : 1° L'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium, tartre stibié) ; les préparations pharmaceutiques qui en renferment sont nombreuses (vin stibié, pommades, onguents, emplâtres émétisés).

2° Le chlorure d'antimoine, toujours très acide, employé comme caustique et agissant plutôt comme tel que comme préparation antimoniale ; il est employé dans les arts, par les armuriers pour bronzer les canons de fusil ; on cite un cas de suicide et un autre accidentel par ce composé ; les symptômes observés avaient été ceux des caustiques minéraux acides, le chlorure d'antimoine étant décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et oxy-chlorure d'antimoine ;

3° Les autres préparations d'antimoine usitées sont l'oxyde, l'oxychlorure, le kermès (sulfure hydraté), le biantimoniate (antimoine diaphorétique) ; les divers sulfures et oxysulfures.

Tous ces composés insolubles ne se modifient que difficilement dans le tube digestif, quoique étant absorbés en partie, puisqu'ils agissent comme médicaments. Ils ne peuvent être cause d'accidents aigus et rapidement mortels comme l'émétique et le chlorure, mais déterminer cependant un empoisonnement lent, chronique.

Comme l'arsenic, l'antimoine n'a jamais été rencontré, à l'état normal, dans les diverses parties de l'économie.

L'antimoine peut être retrouvé après de longues années dans un cadavre exhumé, et on peut ici être certain qu'il n'a pu être introduit ultérieurement à l'inhumation.

Recherche toxicologique. — On sait que les préparations antimoniales, dès qu'elles sont absorbées, déterminent des nausées et des vomissements ; c'est un fait important pour l'expert, qui doit faire porter ses investigations sur les matières rejetées par la bouche ; les antimoniaux solubles sont rapidement éliminés par les urines, donc l'examen de cette sécrétion est indispensable. Le chimiste devra, en outre, analyser le foie, la rate et les reins, le sang et les matières contenues dans l'estomac et le tube intestinal.

Pour effectuer cette analyse, il faut d'abord, on le comprend, se débarrasser des matières organiques (voir page 202).

On peut suivre un des procédés indiqués; mais je recommande le procédé au chlorate; il faut seulement se rappeler que dans une liqueur peu acide, qu'on étend d'eau, il peut se déposer de l'oxychlorure d'antimoine; ce précipité est très soluble dans l'acide tartrique.

La solution acide contenant l'antimoine peut être traitée de différentes manières; mais ce qu'il y a de mieux, c'est de suivre la méthode générale décrite plus haut (voir page 207).

Précipitation de l'antimoine à l'état de sulfure. — Cette précipitation se fait plus rapidement que celle de l'arsenic; le sulfure est d'un rouge orangé, insoluble dans l'ammoniaque et dans le bisulfite sodique, soluble dans les sulfures alcalins, ainsi que dans l'acide chlorhydrique chaud. L'acide azotique ne dissout qu'en partie le sulfure d'antimoine; il se forme aussi de l'acide antimonieux.

La déflagration avec l'azotate potassique ou un mélange de ce sel et de carbonate transforme les composés antimoniaux en antimoniate de potassium soluble.

En remplaçant le sel de potassium par le sel sodique, on a un antimoniate de sodium presque insoluble. Nous avons vu (page 211) que l'on met à profit cette différence de solubilité pour séparer l'antimoine de l'arsenic.

On peut décomposer l'antimoniate dans un tube par calcination avec le cyanure de potassium et isoler l'antimoine métallique en reprenant le résidu par de l'eau chaude.

Mais on peut dissoudre l'antimoniate dans l'acide sulfurique étendu et l'introduire dans l'appareil de Marsh.

Quant au métal obtenu en résidu du traitement de la calcination ci-dessus, on peut le traiter par de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique; il se dissout en formant du chlorure d'antimoine. On chauffe doucement pour chasser l'excès d'acide azotique, puis on étend d'eau. S'il y a une certaine quantité de chlorure d'antimoine, il se forme un trouble blanc d'oxychlorure; il faut alors rendre la liqueur assez acide pour redissoudre ce dépôt, et dans la solution obtenue on fait passer le gaz sulfhydrique, qui donne le précipité orangé de sulfure d'antimoine.

[illegible] — [illegible] introduire [illegible] soulée [illegible] sur- [illegible] potasse. [illegible] comme [illegible] peut être [illegible] il ne faut [illegible] le gaz [illegible] retenir [illegible] de [illegible] proposé. [illegible] l'hydro- [illegible] ou de [illegible] l'anti- [illegible] dans le [illegible] *il* [illegible] Aussi [illegible] la *re-* [illegible] le gaz [illegible] ver- [illegible] : il [illegible] *de l'ar-*

[illegible] *aux* [illegible] d'anti- [illegible] haut. [illegible] pour

[illegible] quand il [illegible] : *mais* [illegible] débarrassé [illegible] l'azote. [illegible] l'antimoine, [illegible] au contact de [illegible] *donne ja-* [illegible] procédé [illegible] *contraire dans* [illegible] métallique.

2° *L'antimoine* ne se volatilise pas quand on calcine ses composés, soit avec du charbon, soit avec un mélange de cyanure et d'oxalate, mais le métal est bien réduit,

3° La solution chlorhydrique d'antimoine, qui n'est pas très acide, précipite par l'eau de l'oxychlorure d'antimoine blanc; ce précipité est soluble dans l'acide tartrique et la solution donne par le gaz sulfhydrique le précipité orangé caractéristique.

4° La solution de chlorure, évaporée pour chasser l'excès d'acide, étant versée dans une capsule de platine, si on place une lame de zinc ou de magnésium, on voit le platine se couvrir d'un enduit brun d'antimoine; cette réaction, indiquée par Frésénius, est assez sensible pour se produire avec une liqueur acide contenant 1/30000 d'antimoine.

5° La réaction du gaz antimoniure trihydrique avec l'azotate d'argent produit un précipité d'argent et d'antimoine; la liqueur ne retient pas trace d'antimoine. L'acide tartrique enlève à ce précipité tout l'antimoine.

6° Les solutions antimonieuses solubles, et particulièrement l'émétique que l'eau ne décompose pas comme le chlorure, donnent avec les hydrates alcalins un précipité blanc, soluble dans un excès du réactif; avec l'ammoniaque le précipité reste insoluble.

La solution de tannin produit un précipité blanc jaunâtre.

Le chlorure d'or est réduit lentement à froid, plus rapidement à chaud; les choses se passent comme avec l'azotate d'argent.

Les dissolutions acides sont précipitées par le zinc, le cadmium, l'étain, le cuivre.

Pièces de conviction. — Quand l'expert aura reconnu l'antimoine, il se procurera un anneau métallique dans un tube sec et fermé; il placera aussi une partie du précipité orangé dans un tube avec de l'eau, ce tube sera également scellé.

Étain.

On considère partout l'étain comme un métal inoffensif et on l'emploie comme préservatif dans l'étamage de métaux qui peuvent être toxiques, comme le cuivre.

S'il y a eu des accidents produits par l'ingestion de ce métal, c'est qu'il n'était pas pur et contenait des métaux étrangers, plus ou moins toxiques (arsenic, plomb, antimoine).

Mais si l'innocuité de l'étain pur est suffisamment établie, il n'en est pas de même des combinaisons de ce métal, et si l'étain n'est pas nuisible c'est qu'il s'en dissout fort peu au contact du suc gastrique.

D'après les expériences d'Orfila, l'oxyde d'étain et surtout les chlorures d'étain seraient toxiques, ces derniers agissent particulièrement comme caustiques.

On connait peu d'exemples d'intoxication aiguë chez l'homme par les préparations d'étain; cependant les chlorures d'étain et certains stannates, étant dans les mains des ouvriers, peuvent être causes d'accidents, de suicides ou de crimes.

Le *protochlorure d'étain* (chlorure stanneux) est très employé sous le nom de *sel d'étain;* c'est le rongeant des indienneurs et un mordant dans la teinture; dans les laboratoires de chimie, c'est un réactif employé comme réducteur et en médecine on l'a indiqué comme vermifuge et violent purgatif; on l'a même proposé comme contre-poison du sublimé corrosif (bichlorure de mercure), qu'il ramène à l'état de calomel (protochlorure).

Le *perchlorure d'étain* (chlorure stannique) est employé dans les arts sous le nom de *mordant d'étain;* on lui substitue les chlorostannates, sous la dénomination de *pinfsalt* ou sel d'étain pour rose.

Recherche toxicologique de l'étain. — Elle se fait en suivant la marche générale décrite plus haut; on détruit les matières organiques par le chlorate et l'acide chlorhydrique et la liqueur contient du chlorure stannique, qui, étant volatil, nécessite l'emploi d'une cornue pour cette opération.

Le gaz sulfhydrique qu'on fait passer dans la liqueur y détermine un précipité jaune pâle de bisulfure d'étain, que l'on pourrait confondre avec le sulfure d'arsenic.

Ce sulfure se distingue en ce qu'il est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate ammonique et le bisulfite sodique; il est soluble dans tous les sulfures alcalins.

Le sulfure d'étain, comme celui d'antimoine, se dissout dans l'acide chlorhydrique; il est également soluble dans l'acide oxalique bouillant.

Le cyanure de potassium réduit partiellement le précipité de sulfure d'étain; il ne se produit jamais d'anneau dans le tube. L'étain réduit est séparé par l'eau chaude, sous forme de petits grains devenant brillants par le brunissage et s'aplatissant dans un mortier d'agate. Il est bon d'en garder comme pièces de conviction.

L'acide azotique transforme le sulfure et l'étain métallique en une poudre blanche (acide métastannique), insoluble dans un excès d'acide.

Le sulfure chauffé avec de l'azotate de potassium se transforme en stannate soluble; si on le calcine avec l'azotate de sodium, le stannate est insoluble. Ces stannates dissous dans l'acide sulfurique et introduits dans l'appareil de Marsh n'y produisent pas les effets des solutions d'arsenic ou d'antimoine; l'étain, réduit à l'état métallique par l'hydrogène, reste dans le flacon générateur.

Les oxydes et les sels d'étain sont également réduits par le cyanure de potassium, mais le courant de gaz (comme dans la méthode de Frésénius et Babo pour l'arsenic) n'entraîne aucune partie du métal.

Caractères des sels d'étain. — L'étain métallique obtenu est traité par l'acide chlorhydrique, et le chlorure stanneux en dissolution est soumis à l'action des réactifs.

1° L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun marron de sulfure stanneux, insoluble dans le sulfure ammonique.

La solution de chlorure stanneux, chauffée avec quelques gouttes d'acide azotique, donnera par le gaz sulfhydrique un précipité jaune de sulfure stannique, soluble dans le sulfhydrate ammonique

Le sulfure d'étain chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec ne se volatilise pas, comme le ferait le sulfure d'antimoine à l'état de chlorure,

2° Le chlorure stanneux agit sur une solution de chlorure mercurique en donnant d'abord un précipité blanc de calomel, qui noircit bientôt par une réduction complète en mer-

cure métallique. Cette réaction est très sensible et se produit avec des liqueurs très étendues.

3° Le chlorure cuivrique est également réduit en chlorure cuivreux incolore par le chlorure stanneux.

Le chlorure d'or est réduit à l'état métallique, en solution neutre et étendue ; le précipité est rouge ou violet (il est connu sous le nom de pourpre de Cassius).

Le chlorure platinique, qui est jaune, se trouve transformé en chlorure platineux brun, par le chlorure stanneux.

4° Le mélange de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium est de couleur brune ; si l'on y ajoute du chlorure stanneux, on voit se produire un précipité de bleu de Prusse.

Mais ces réactions (2-3-4) où le chlorure d'étain agit comme agent réducteur, peuvent se produire avec d'autres corps réducteurs.

5° On peut précipiter l'étain de la solution de chlorure, à l'état métallique, par une lame de zinc ou de magnésium.

6° La potasse ou la soude donnent des précipités blancs, solubles dans un excès.

Les carbonates produisent également des précipités blancs, insolubles dans un excès.

7° Le ferrocyanure (jaune) y produit un précipité blanc gélatineux.

8° L'iodure de potassium, un précipité caséeux, jaunâtre passant rapidement au rouge.

La recherche de l'étain doit se faire dans les matières de l'estomac et de l'intestin, ainsi que dans le foie, la rate et les urines.

Comme l'étain est peu volatil, ainsi que ses combinaisons, il pourra être plus simple d'opérer la carbonisation directe des matières suspectes et de traiter les cendres obtenues, soit par le cyanure de potassium pour obtenir l'étain métallique, soit par l'acide chlorhydrique.

Mercure.

Généralités. — Les empoisonnements par les composés mercuriels ne sont pas rares, car un grand nombre de préparations pharmaceutiques sont administrées en médecine, et beaucoup de composés de mercure sont d'un emploi habituel dans un grand nombre d'industries.

Le public connait très bien la toxicité du mercure : de là des tentatives criminelles ou des suicides ; on a enregistré aussi de nombreux empoisonnements accidentels et professionnels.

Le plus grand nombre des combinaisons mercurielles intéresse le toxicologiste ; ce sont surtout les préparations solubles qui sont les plus dangereuses et les plus actives, mais parmi celles insolubles il en est qui, transformées plus ou moins vite dans l'économie, donnent également lieu à une intoxication plus lente, mais réelle.

Les principaux composés solubles sont : le *bichlorure* (et le bibromure) ; les azotates mercureux et mercurique, qui se transforment en présence des chlorures alcalins en bichlorure de mercure et azotate alcalin. De plus l'eau les décompose aussi en azotate acide et en azotate basique ; ils agissent par leur acide comme caustiques. Il en est de même des sulfates mercureux et mercurique. Il faut citer encore : le bi-iodure si soluble dans les iodures et chlorures alcalins ; le chlorure double de mercure et d'ammoniaque (sel alembroth soluble) ; le cyanure, qui agit de deux manières.

Les préparations insolubles sont les plus nombreuses ; il faut citer : le mercure métallique et ses nombreux alliages (amalgames) si employés dans les arts ; l'oxyde rouge ; le chlorure mercureux (calomel) ; l'iodure mercureux ; le fulminate des amorces, le sulfocyanure des serpents de Pharaon ; les sulfures noir et rouge (vermillon).

Certains composés très volatils préparés seulement dans les laboratoires de chimie, peuvent causer des accidents mortels, tels sont le mercure-méthyle, le mercure-éthyle, etc.

Le composé mercuriel qui est absorbé parait être le même quelle que soit la préparation qui a été ingérée et tout le monde

est d'accord sur le rôle des chlorures et des matières albuminoïdes dans cette absorption. Le chlorure et l'azotate mercurique coagulent l'albumine et peuvent former des combinaisons en proportions définies; et c'est dans les empoisonnements par ces composés que l'on rencontre les altérations les plus marquées des muqueuses. On voit se produire des vomissements abondants de matières muqueuses ou sanguinolentes, des évacuations alvines de nature analogue.

La salive, la sueur, la bile renferment du mercure; le toxique est éliminé partiellement par les urines, qui souvent deviennent glucosuriques : on a même trouvé du mercure métallique dans les cavités des os longs; ce qui prouve que le mercure passe dans le sang, sans qu'on sache sous quel état.

On peut retrouver ce métal dans le cerveau, le cœur, les poumons, la rate, le foie, le pancréas, les reins, les urines, etc.

Les organes à soumettre à l'analyse seront donc les parois gastro-intestinales et leur contenu, le foie, la bile, le pancréas et le sang.

Si l'empoisonnement n'a pas été mortel, on ne pourra analyser que les vomissements, les fèces, l'urine et la salive.

Le mercure peut être recherché avec succès longtemps après l'inhumation; on sait que les préparations mercurielles conservent les matières animales.

Recherche toxicologique. — La destruction des matières organiques se fera de préférence par le procédé au chlorate (voir page 203); la conduite de l'opération est la même que celle indiquée; ici, le mercure se trouve à l'état de chlorure mercurique (bichlorure) ou de chlorure double de mercure et de potassium, sel plus soluble que le sublimé.

La liqueur acide doit être évaporée au bain-marie presque à siccité et reprise par l'eau distillée.

On a proposé de se servir de l'éther pour extraire le chlorure mercurique du résidu; mais ce procédé n'est pas à recommander par ce que l'éther ne dissout que fort peu les chlorures mercuriels doubles; le traitement par l'alcool ne présente pas non plus d'avantages.

La destruction de la matière organique devra se pratiquer dans un appareil distillatoire, lorsqu'on suppose la présence de l'iodure de mercure; on trouverait alors dans le ballon du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'eau et du *chlorure d'iode*. Le liquide neutralisé par la potasse serait évaporé et le résidu calciné avec précaution pour transformer en iodure de potassium l'iodate précédemment formé.

L'iodure de potassium serait caractérisé par les réactions qui lui sont propres.

Naturellement dans la recherche d'un poison volatil comme le mercure, il ne faudrait pas employer, pour détruire les matières organiques, les procédés qui nécessitent la déflagration avec le nitrate ou le chlorate de potassium, le mercure réduit se volatiliserait.

Le liquide obtenu est soumis à l'action du gaz sulfhydrique; s'il y a du mercure on voit se produire un précipité blanc qui devient jaune, puis noir; c'est du sulfure mercurique. Ce précipité est lavé, pour le débarrasser de tous les chlorures contenus dans les eaux mères; il est insoluble dans l'ammoniaque et le carbonate ammonique, mais très solubles dans les sulfures de potassium et de sodium.

L'acide azotique ne dissout pas le précipité s'il a été bien débarrassé des chlorures; l'acide ne le dissout que difficilement, mais l'eau régale est son véritable dissolvant.

Caractères chimiques à établir. — La solution du précipité dans l'eau régale est évaporée à siccité; le résidu est dissous dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, pour empêcher la formation de sulfate basique de mercure.

Lorsqu'on veut constater le mercure, là où il est en très minime proportion, on a recours à des réactions électrolytiques, généralement faibles. On peut opérer directement sur le liquide provenant de la destruction des matières organiques, évaporé et repris par l'eau; la solution ne doit pas être trop acide.

La *pile de Smithson* est connue depuis longtemps pour la réduction du mercure; elle se compose d'une lanière d'étain enroulée autour d'une petite lame ou d'un gros fil d'or; on la plonge dans la liqueur, et le mercure se dépose sur l'or; on enlève cette lame, on l'enroule sur elle-même et on la

place dans un tube à essai que l'on effile ensuite à l'extrémité ouverte.

On chauffe alors le tube sur une lampe à alcool ou à gaz et le mercure se volatilisant vient se condenser dans la partie effilée du tube; on obtient ainsi une petite colonne de mercure, que l'on peut conserver comme pièce de conviction.

Si, le tube refroidi, on coupe la partie où s'est condensé le mercure et qu'on y introduise un très petit grain d'iode, on voit bientôt tous les petits globules de mercure se colorer en rouge par formation de bi-iodure de mercure, soluble dans l'iodure de potassium.

Mayençon et Bergeret ont proposé un procédé simple pour reconnaitre le mercure dans l'urine. Leur petit couple est formé d'un clou de fer et d'un fil de platine, qu'on laisse plongé dans le liquide acide une heure environ. Le mercure se dépose sur le platine; on retire le fil, on le lave et on le dessèche à l'air, on le soumet ensuite à l'action du chlore, qui transforme le mercure en bichlorure.

Ce fil, chargé de bichlorure, étant appliqué et frotté sur un papier à l'iodure potassique, y trace des lignes rouges de bi-iodure.

Les petits couples imités de la pile de Smithson peuvent varier heaucoup; on peut employer un fil de cuivre bien décapé dont la partie supérieure est enroulée autour d'une lame de zinc; le cuivre prend le mercure, qu'on en isole comme nous l'avons dit pour la lame ou le fil d'or de Smithson.

Breck et Landerer considèrent qu'un élément de platine et zinc est très sensible (1/48000).

Il y a longtemps que Danger et Flandin ont fait usage de l'appareil qui porte leur nom (fig. 45); il se compose d'un ballon contenant la liqueur suspecte et dont le col est renversé dans une sorte d'entonnoir dont la douille est très effilée et recourbée. Un fil d'or, mis en communication avec le pôle positif d'une pile, pénètre dans l'entonnoir par la partie supérieure; un autre fil d'or, mis en communication avec le pôle négatif, y pénètre par la partie effilée. Le liquide du ballon s'écoule en mince filet ou goutte à goutte par la pointe

effilée en passant sur le fil d'or et s'il y a du mercure, dont la combinaison est détruite par le courant électrique, il se porte au pôle négatif, c'est-à-dire sur le fil d'or inférieur.

Lorsque tout le liquide suspect s'est écoulé en passant sur le fil d'or, on retire celui-ci et on le traite comme nous l'avons dit pour la pile de Smithson.

Hittford a constaté que la présence du chlorure de potassium est utile, parce que le courant électrique décompose

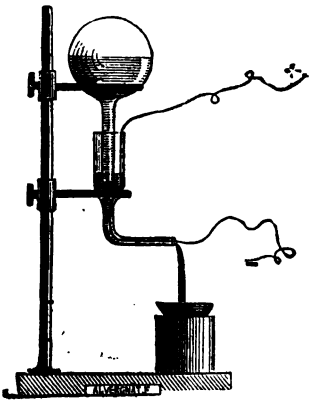


Fig. 45. — Appareil de Danger et Flandin.

plus rapidement les sels doubles que le sublimé corrosif pur.

Schneider s'est servi d'une pile de Smée de six éléments ; le pôle positif était une lame de platine, et le pôle négatif un fil d'or; après trente-six heures, le mercure contenu dans 1500 centimètres cubes d'eau (0 gramme 005 de chlorure mercurique) fut isolé.

Lorsqu'on a assez de matières, il ne faut pas négliger les réactions qualitatives des solutions mercuriques; voici les principales :

1° On ajoute à une petite partie du liquide, une goutte de *proto-chlorure d'étain;* il se forme un précipité blanc, qui noircit par réduction complète en mercure métallique; la sensibilité de ce réactif va jusqu'à 1/50000.

2° Une lame ou un *fil de cuivre* bien décapé, plongé dans la liqueur, se recouvre de mercure; une goutte de la liqueur posée sur la lame y produit une tache grise de mercure réduit.

3° La *potasse* et la *soude* précipitent en jaune.

Le *carbonate potassique*, en rouge,

Le *carbonate ammonique*, en blanc.

4° L'*ammoniaque :* précipité blanc.

5° Le *sulfhydrate ammonique :* précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

6° L'*iodure de potassium :* précipité rouge, soluble dans un excès du précipitant.

7° Le *ferro-cyanure de potassium :* précipité blanc, bleuissant à l'air.

8° Le *chromate potassique :* précipité jaune rouge.

9° M. Merget a trouvé un réactif très sensible pour reconnaître les plus faibles quantités de mercure; les solutions des sels des métaux précieux, tels qu'argent, or et surtout iridium, fournissent des papiers réactifs d'une extrême sensibilité pour constater les vapeurs mercurielles; dans un atelier par exemple, ou à l'extrémité du tube où l'on chauffe les petites lames chargées de ce métal.

On sait, d'ailleurs, que le mercure se diffuse très facilement, qu'il donne des vapeurs non seulement à la température ordinaire mais à 15° au-dessous de zéro et même s'il est solidifié. Les ouvriers employés aux arts qui font usage du mercure, absorbent ce métal et sont souvent en proie à l'intoxication professionnelle.

On reconnait la présence du mercure dans l'atmosphère des ateliers, ainsi que sur la peau, les cheveux et les vêtements des ouvriers, en approchant un papier sensibilisé à l'iridium, ou à l'azotate d'argent ammonical, d'une partie du corps, la main par exemple; on y produit un dessin noir dû à l'action du mercure sur le sel d'iridium ou d'argent.

La lame ou le fil des piles de Smithson et autres, étant placés sur du papier sensible à l'iridium ou à l'argent, y produisent des traces dues à la réduction des sels par le mercure.

Cuivre.

Généralités. — Les empoisonnements par les préparations de cuivre sont assez fréquents, car celles-ci sont très répandues et leurs propriétés toxiques sont connues du public. Cependant les empoisonnements accidentels sont plus fréquents que ceux criminels ou volontaires; il y a aussi l'empoisonnement professionnel.

Les composés du cuivre qui ont provoqué des accidents ou des empoisonnements sont très nombreux; nous citerons : l'*oxyde cuivrique;* l'*oxyde cuivreux* employé en peinture et pour colorer les verres et la porcelaine, et la poussière de cet oxyde lorsqu'on martelle du cuivre chauffé au contact de l'air; les *hydrates cuivriques* purs ou combinés avec des sels employés en peinture (bleu de Brême, vert de Brunswick); le *sulfate cuivrique* ou vitriol bleu, à qui l'on doit le plus grand nombre d'intoxications, car l'industrie en fait une consommation très forte; on l'emploie en médecine comme vomitif et caustique; le *vert de gris* (hydrate de sesquicarbonate de cuivre); l'*acétate neutre* (verdet cristallisé) et l'*acétate basique* (vert-de-gris, verdet de Montpellier.)

Nous avons signalé déjà les couleurs vertes arsenicales à base de cuivre, doublement dangereuses et plus toxiques encore.

Le cuivre métallique, bien décapé, n'est pas nuisible; mais il le devient très facilement par son oxydation facile surtout par les liqueurs acides et les matières grasses au contact de l'air.

Il en est de même de ses alliages domestiques qui sont attaqués plus ou moins par un grand nombre d'aliments.

Dans les empoisonnements aigus par les préparations de cuivre, les propriétés émétiques de ces composés, particulièrement du sulfate, font évacuer la plus grande partie du poison par les vomissements. L'expert devra donc porter son examen de ce côté, il recherchera aussi le cuivre dans le tube digestif, le foie, etc.

Recherche toxicologique. — La destruction des matières organiques peut s'opérer de différentes manières; le procédé

par le chlorate doit être préféré, mais comme le toxique n'est pas volatil, on pourrait incinérer directement, ou avec l'eau régale, ou l'acide sulfurique.

Les liqueurs provenant de ces opérations sont évaporées presque à sec et le résidu repris par l'eau distillée ; la solution aqueuse qui ne doit pas être trop acide est filtrée, puis soumise à l'action des réactifs du cuivre.

On peut précipiter par le gaz sulfhydrique, qui produit un dépôt noir de sulfure ; pour qu'il se dépose bien, il est bon d'étendre d'eau. On le recueille promptement sur un filtre et on le lave à l'eau purgée d'air et chargée d'un peu d'acide sulfhydrique.

Ce sulfure est insoluble dans l'ammoniaque et très peu dans le sulfhydrate d'ammoniaque, à l'abri de l'air, car un contact prolongé oxyde le sulfure de cuivre et le transforme en sulfate.

Le cyanure de potassium le dissout, mais son vrai dissolvant est l'acide azotique qui le transforme en un mélange d'azotate et de sulfate.

Dans certains cas où le sel de cuivre ingéré est soluble, on peut le reconnaître sans détruire la matière organique, en filtrant les matières liquides, acidulant la liqueur et essayant les réactions les plus sensibles des solutions de cuivre.

Mais comme le cuivre forme avec les matières organiques des combinaisons insolubles, il vaut toujours mieux détruire complètement les matières suspectes, afin que rien ne puisse échapper aux recherches.

Caractères chimiques à établir. — 1° L'*ammoniaque* versée avec ménagement donne un précipité blanc bleuâtre, qui se dissout dans un excès de réactif en une liqueur bleu foncé. Cette réaction est sensible à 1/4000.

2° Les *hydrates alcalins* donnent un précipité bleu pâle d'hydrate cuivrique, insoluble dans le réactif et qui devient noir par l'ébullition.

3° Les *carbonates alcalins* fixes donnent un précipité bleu verdâtre insoluble, mais devenant noir par l'ébullition.

4° Le *carbonate ammonique* détermine le même précipité que les autres carbonates ; mais il est soluble dans un excès de réactif.

5° La solution de *gaz sulfhydrique* et le *sulfhydrate ammonique* produisent un précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins, très peu soluble dans le sulfhydrate ammonique, mais très soluble dans le cyanure de potassium.

6° Le *cyanure ferroso-potassique* fournit un précipité brun, insoluble dans les acides étendus; cette réaction très caractéristique et très sensible (1/78000) se produit mieux avec des liqueurs plus étendues.

7° Le *fer*, en lames, en pointes, en aiguilles, se recouvre d'un fourreau rouge de cuivre métallique. C'est la plus sensible et la plus démonstrative des réactions des sels de cuivre (1/5000000); lorsque la proportion de cuivre est très faible, son dépôt sur le fer bien décapé n'a lieu qu'après plusieurs heures. Le zinc précipite aussi le cuivre.

8° L'*électrolyse* permet de séparer le cuivre de toutes les solutions qui en contiennent; on peut soumettre directement à l'action d'un courant le liquide provenant de la destruction des matières organiques. On plonge dans le liquide une lame de platine comme électrode négative de deux éléments Bunsen et une autre qui communique avec le pôle positif; il faut prolonger l'action durant plusieurs heures. La méthode est très sensible et peut servir pour une détermination quantitative.

9° *Réaction de Schœnbein.* — Un mélange d'acide cyanhydrique dilué et de teinture de gaïac communique à une solution cuivrique (au 1/500000) une coloration bleue, qui devient très visible lorsqu'on agite le mélange avec quelques gouttes de chloroforme, qui se sépare en dissolvant la matière colorante.

Cuivre normal. — On doit toujours se demander si le cuivre rencontré, surtout si les quantités sont très minimes, n'a pas été introduit dans l'économie par une cause accidentelle ou par des aliments qui en renfermaient.

Certains animaux inférieurs, particulièrement des mollusques qui s'attachent à la carène doublée en cuivre des navires (huîtres, moules, etc.) renferment souvent du cuivre à l'état normal.

Plusieurs chimistes ont retrouvé du cuivre dans un grand nombre de végétaux; on sait que le sulfate de cuivre est

employé au chaulage des graines de semences; d'un autre côté les plantes qui se développent sur des terrains cuprifères absorbent de petites quantités de ce métal.

Dans les cas d'exhumation l'expert devra s'assurer que les terrains environnants ne renferment pas de cuivre et qu'ils n'en abandonnent pas aux eaux d'infiltration.

On comprend de quelle utilité peut être une analyse quantitative, car l'empoisonnement par le cuivre ne sera bien prouvé que si l'on a retrouvé de notables quantités de ce métal.

Pièces de conviction. — La meilleure preuve à fournir à la justice, c'est l'enduit de cuivre métallique déposé sur le fer ou le platine dans les essais indiqués ci-dessus.

Le précipité rouge brun dû au ferro-cyanure, conservé dans un petit tube fermé, est également très concluant.

Plomb.

Généralités. — L'intoxication aiguë par les préparations de plomb est peu commune; elle est presque toujours accidentelle, très rarement criminelle ou suicide; mais des empoisonnements chroniques se produisent au contraire très fréquemment.

Le plomb est un des métaux les plus employés dans l'industrie, soit seul, soit à l'état d'alliages; il est attaqué par un grand nombre d'agents chimiques, de sorte que l'usage économique de vases en plomb ou en alliages plombifères est sévèrement proscrit par les hygiénistes.

La question si importante des causes et des symptômes de l'intoxication lente ou chronique par les préparations saturnines a été traitée dans la première partie de cet ouvrage; nous ne nous y arrêterons pas, par conséquent.

Les composés qui peuvent provoquer des empoisonnements aigus ou chroniques sont très nombreux; je citerai particulièrement le *plomb* métallique, les *oxydes* (massicot et litharge), le *minium*, l'*acide plombique* (oxyde puce), le *carbonate* (céruse), les *chromates*, le *sulfate*, l'*iodure*, les *vernis de silicate;* tous ces composés sont insolubles. L'*azotate* et les *acétates* de plomb sont solubles; tous ont une grande ten-

dance à se combiner avec les matières albuminoïdes et les chlorures pour former des composés insolubles; le chlorure de plomb est soluble dans beaucoup d'eau et dans les acides; toutes les combinaisons insolubles, sauf l'oxyde puce, se dissolvent dans les sucs digestifs acides, et pénètrent dans le sang, probablement sous la forme de chloro-albuminate soluble.

On retrouve le plomb dans les poumons, le foie, les reins, les muscles et les os; le métal est éliminé en petite quantité par l'urine, mais ce sont les excréments qui en renferment le plus à l'état de sulfure.

Recherche toxicologique. — On détruit les matières organiques par la méthode ordinaire (acide chlorhydrique et chlorate) et le plomb se trouve dans la liqueur à l'état de chlorure. Bien que ce sel soit peu soluble dans l'eau pure il se dissout facilement dans une liqueur qui contient de l'acide chlorhydrique et surtout à chaud; il pourrait s'être formé aussi un peu de sulfate de plomb, insoluble, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide tartrique.

On filtre à chaud et on s'assure qu'il ne reste pas de sulfate ni de chlorure sur le filtre; s'il en restait on le traiterait par l'acide chlorhydrique bouillant et l'on filtrerait sur de l'amiante.

On peut encore traiter autrement les sels insolubles restés sur le filtre avec les matières organiques non attaquées; on les mélange avec de la soude et de l'azotate ammonique, la masse sèche est soumise à la déflagration et se convertit en azotate et azotite de plomb; le résidu dissous dans l'eau est acidulé par l'acide azotique.

Les liqueurs acides peuvent être soumises directement à l'action des réactifs, ou être d'abord précipitées par l'hydrogène sulfuré.

Le précipité de sulfure de plomb qui s'est produit dans tous les cas doit être recueilli rapidement, à cause de sa tendance à s'oxyder; il est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, les sulfures alcalins; l'acide chlorhydrique ne l'attaque que faiblement.

On peut traiter ce sulfure par l'acide azotique qui le dissout partiellement en azotate, mais il se forme du *sulfate*

insoluble, que l'on sépare et que l'on traite à part pour le caractériser comme sel de plomb.

Ainsi l'hydrogène sulfuré le colore en noir; il se dissout dans la potasse, dans l'acide chlorhydrique bouillant, dans le tartrate acide d'ammonium; le carbonate sodique le transforme en carbonate; le chromate de potassium en chromate de plomb insoluble dans l'eau, mais soluble dans la potasse.

Le précipité produit par le gaz sulfhydrique est généralement mélangé à des matières organiques; on le purifie en y ajoutant de l'azotate ammonique et calcinant dans un creuset; le résidu est repris par de l'eau acidulée d'acide azotique.

Caractères chimiques des solutions de plomb. — 1° L'*acide sulfurique* et les *sulfates* solubles précipitent en blanc.

2° L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* produisent, dans les liqueurs qui ne sont pas très étendues, un précipité cristallin de chlorure de plomb (insoluble dans l'ammoniaque et ne se colorant pas à la lumière). Si on le mélange avec du carbonate sodique et qu'on chauffe au chalumeau au feu de réduction, il donne un globule métallique, qui s'aplatit facilement sous le marteau, et qui, chauffé à la flamme oxydante, recouvre le charbon d'une auréole jaune rougeâtre. Cette réaction peut s'obtenir avec tous les composés plombiques.

3° Le *chromate de potassium* donne un précipité jaune, soluble dans la potasse.

4° L'*iodure de potassium*, un précipité jaune, soluble dans l'eau à l'ébullition, cristallisant par refroidissement en paillettes jaune d'or.

5° L'*ammoniaque*, précipité blanc, insoluble dans le réactif.

6° Les *carbonates alcalins* solubles : précipité blanc (céruse), soluble dans un excès de potasse.

7° La *potasse* et la *soude* : précipités blancs, solubles dans un excès de réactif.

8° Le *zinc* ou le *magnésium*, précipités de plomb métallique.

9° L'*électrolyse*. Gusseron s'est servi de l'électrolyse pour isoler le plomb à l'état métallique des liqueurs suspectes.

L'électrode en platine du pôle négatif se recouvre au bout de quelques heures d'un enduit gris ou noir de plomb.

Pièces de conviction. — On gardera, comme telles, le *chlorure de plomb*, le *sulfure* et un *globule métallique*, obtenus comme il a été dit plus haut.

Exhumation. — Dans ce cas, il faut se rappeler que, si le plomb peut être retrouvé dans un cadavre longtemps après son inhumation, il arrive souvent que le cercueil est en plomb ou soudé au plomb.

Argent.

Les empoisonnements par les combinaisons argentiques sont rares, et généralement ils ont été la conséquence d'accidents ou de méprises. Ceux signalés sont dus surtout à l'azotate d'argent sous différentes formes : crayon de pierre infernale, solutions médicamenteuses, liqueurs employées par les photographes et pour l'argenture, encres à marquer le linge, solution pour teindre les cheveux, etc. Il faut citer encore, comme composés solubles usités, le sulfate et l'hyposulfite d'argent.

L'argent a une grande tendance à se combiner au chlore et aux matières albuminoïdes; ces solutions se réduisent facilement à l'état métallique sous l'influence de la lumière. L'argent se combine facilement au soufre; le sulfure et le chlorure d'argent sont insolubles dans l'eau et dans les acides étendus; le chlorure est un peu soluble dans les chlorures alcalins, et l'ammoniaque libre le dissout très facilement.

L'argent métallique et son sulfure paraissent inattaqués par les liquides du tube digestif, mais les chlorure et iodure peuvent s'y dissoudre sous l'influence des albuminates et des chlorures alcalins de l'économie; cependant la majeure partie est éliminée par les fèces à l'état de sulfure d'argent.

Le cyanure d'argent a une action mixte dans laquelle prédomine celle qu'il possède en tant que cyanure.

Dans les empoisonnements par les préparations d'argent, il y a expulsion de la plus grande partie du toxique par les vomissements; ils sont par suite rarement mortels; dans ce

cas, les parois du tube digestif sont enflammées ou grises.

Le sel d'argent pénètre dans le sang, quoique l'absorption en soit difficile par suite de la formation de chlorure insoluble; mais il se forme un peu de chlorure double de sodium et d'argent, qui est soluble. La plus petite quantité d'un sel soluble d'argent dans la circulation produit des accidents redoutables par son action sur l'hémoglobine, c'est un poison hématique ; on a reconnu aussi qu'il se produit une albuminurie argentique; que la vésicule biliaire, très remplie, contenait de l'argent; on a trouvé aussi ce métal dans les reins et les capsules surrénales.

Dans ces empoisonnements, on trouve des taches noires sur les lèvres, dans les intestins. La peau prend, parfois, une teinte ardoisée; le linge est aussi souvent taché de noir. Tous les tissus, les organes et les objets suspects doivent être interrogés chimiquement.

Les taches noires produites sur la peau par le nitrate d'argent se reconnaissent facilement; elles ne se dissolvent pas dans les acides étendus comme les taches d'encre, mais s'éclaircissent ou disparaissent quand on les humecte avec du cyanure de potassium ou de l'hyposulfite de soude, ou un hypochlorite.

Le meilleur moyen de reconnaître les taches sur le linge et ailleurs consiste à brûler la matière et à reprendre le résidu par l'acide azotique. On opère ainsi par exemple dans le but de reconnaître si des cheveux sont colorés par une préparation d'argent.

Recherche toxicologique et caractères chimiques. — L'argent ne peut être isolé que par la destruction complète des matières organiques; on peut dans ce cas employer différentes méthodes pour cette destruction.

Les liquides et les tissus de l'économie renferment toujours assez de chlorures pour transformer tout l'argent en chlorure, alors même qu'on ne se serait servi que d'acide azotique pur pour détruire les matières organiques; le peu de chlorure d'argent dissous sera précipité par l'eau, lorsqu'on étendra la liqueur, d'une façon à peu près complète.

A plus forte raison cet effet se produit-il lorsqu'on se sert du procédé par le chlorate; les proportions d'argent et la

concentration de l'acide chlorhydrique influeront sur la solubilité du chlorure d'argent; quoique la plus grande partie de ce sel soit précipité par le refroidissement et l'addition d'eau, cependant il reste encore assez d'argent en solution pour que l'hydrogène sulfuré produise un précipité noir.

En se servant du procédé de déflagration par l'azotate potassique, on obtient, selon la température, du chlorure d'argent, de l'azotate ou de l'argent métallique; ce dernier résultat sera produit par un excès de base, et dans ce cas il n'y a qu'à reprendre le résidu par l'acide azotique pour obtenir une solution d'azotate d'argent, qu'on soumet à l'action des réactifs.

Dans les analyses toxicologiques, nous avons déjà insisté sur ce fait : on n'est que rarement averti de la nature du toxique, et alors on fait usage du procédé de destruction par le chlorate. Rappelons qu'il faut porter son attention sur les faits suivants, déjà signalés dans le 1er paragraphe de ce chapitre.

1° La liqueur renferme-t-elle des corps insolubles dont l'aspect rappelle celui du chlorure d'argent?

2° La solution, limpide à chaud, se trouble-t-elle par refroidissement ou par addition d'eau?

a. Dans le premier cas, le précipité de chlorure d'argent peut être encore souillé de matières organiques; on le lave et on le mélange avec du carbonate et de l'azotate potassique; on fait déflagrer dans un creuset de porcelaine, et on donne un fort coup de feu. Si l'opération a été bien conduite avec excès de carbonate, on a un résidu d'argent, lorsqu'on reprend la masse par l'eau. Mais les eaux de lavage peuvent contenir un sel d'argent, il faut les essayer avant de les rejeter; la partie insoluble (argent réduit) pourrait être mélangée d'un peu de chlorure d'argent, qu'un lavage à l'ammoniaque enlèverait. Ce dernier résidu, composé d'argent métallique, serait dissous par l'acide azotique pur.

b. Dans le second cas, le précipité formé par le refroidissement de la liqueur ou l'addition d'eau étant, dans ce cas, du chlorure d'argent pur, peut être réduit par différentes méthodes : on le traite encore humide par du formiate de potassium très alcalin, et on fait bouillir; tout l'argent est

réduit. A la place du formiate, on peut réduire par la glucose.

La réduction peut s'opérer par le zinc ou le magnésium, par voie sèche ou humide, par addition d'acide sulfurique étendu; c'est de fait l'hydrogène naissant qui réduit alors le sel d'argent.

La liqueur claire, étendue, qui résulte de la destruction des matières organiques et qui a laissé précipiter le chlorure d'argent, doit être soumise à un courant de gaz sulfhydrique. S'il y a de l'argent, il se forme un précipité noir qui se tasse facilement; après lavage, on constate qu'il est insoluble dans l'ammoniaque et dans les sulfures alcalins et ammonique, ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu. L'acide azotique de concentration moyenne le transforme en azotate.

Dans tous les cas, on a obtenu une solution d'azotate d'argent, qui doit être neutre et qu'on soumet à l'examen des réactifs :

1° L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures alcalins* y produisent un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent, qui devient violet à la lumière. C'est la réaction la plus sensible des sels d'argent, qui permet de reconnaître 1/400 000 d'argent dissous.

Le précipité de chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, l'hyposulfite sodique.

Le précipité, calciné avec de la soude, du charbon, des corps réducteurs, se retransforme en argent métallique. Une foule de métaux (fer, zinc, magnésium, etc.) réduisent le chlorure par voie sèche, ou en présence des acides.

Le chlorure récemment précipité est réduit encore par une solution de glucose alcaline ou de formiate alcalin.

La solution de chlorure dans le cyanure peut être réduite par l'électrolyse; l'électrode négative est un fil de cuivre et l'électrode positive une baquette de charbon de cornue. On s'assure que le dépôt blanc n'est pas volatil (Nicklés).

Les solutions dans le cyanure et l'hyposulfite précipitent en noir de sulfure par le gaz sulfhydrique dissous.

La solution ammoniacale précipite par un acide le chlorure d'argent blanc.

2° Les *bromures* et les *iodures* alcalins précipitent l'argent en blanc jaunâtre et en jaune.

3° L'*acide sulfhydrique* et le *sulfure ammonique* précipitent en noir. Ce sulfure, calciné avec le cyanure de potassium, est réduit.

4° *Potasse* et *soude :* dépôt brun clair, soluble dans l'ammoniaque.

Les *carbonates* alcalins : précipité blanc, qui jaunit bientôt et est soluble dans le carbonate ammonique.

5° *Phosphate sodique :* précipité jaune dans les solutions neutres, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

6° *Chromate potassique* neutre : précipité rouge.

7° *Ferrocyanure :* précipité blanc.

Ferricyanure : précipité rouge brun.

8° L'*aldéhydate ammonique* réduit les solutions étendues en un miroir métallique très brillant, réaction qu'on peut utiliser pour produire des pièces de conviction.

9° Le *cuivre* se recouvre d'un enduit blanc, qui ne se volatilise pas par la chaleur.

10° Le fer, le zinc, le magnésium, le sulfate ferreux, l'acide sulfureux et d'autres corps réducteurs précipitent de l'argent métallique de la solution argentique.

11° Le *dosage* de l'argent peut se faire sous forme de chlorure ou de sulfure.

Le chlorure renferme 75,28 d'argent pour 100, et le sulfure 87,07.

Observations. — Il est presque impossible à l'expert chimiste de déterminer la nature de la préparation argentique qui a été ingérée, sauf le cas où il aurait pu obtenir les indices de la présence de l'acide azotique, de l'iode ou du cyanogène; mais l'autopsie facilitera la solution de cette question.

Si l'on n'a retrouvé qu'une très minime quantité d'argent, il peut provenir de toute autre cause que d'un empoisonnement, par exemple un traitement argentique, ou des pilules ou des bonbons recouverts de feuilles d'argent très minces.

L'argent est un des métaux qu'on pourra toujours retrouver dans les produits d'une exhumation.

Bismuth.

Les empoisonnements par les sels de bismuth sont une rareté, car on n'administre généralement que des préparations insolubles et par suite d'une innocuité parfaite, quand la combinaison est pure de tout métal étranger; tels que plomb, cuivre, antimoine et arsenic surtout.

Le bismuth n'est employé que rarement dans l'industrie, sous forme d'alliages fusibles ou d'amalgame; mais en médecine on fait un grand usage du *sous-azotate*, plus rarement du *carbonate* ou de l'*oxychlorure*.

La parfumerie emploie comme blancs de fard le sous-azotate et l'oxychlorure, qui ne peuvent produire d'accidents que dans le cas où ils seraient quelque peu arsenicaux.

Cependant, de ce qu'on peut ingérer sans inconvénient de fortes doses des composés insolubles de bismuth, on ne peut conclure que ce métal soit inoffensif.

Les sels solubles de bismuth paraissent produire dans l'économie des effets analogues à ceux de l'antimoine, avec lequel le bismuth a tant d'analogie chimique. Ainsi le *tartrate de bismuth et de potassium* (émétique de bismuth) est aussi toxique que l'émétique ordinaire à base d'antimoine. D'un autre côté, les composés insolubles peuvent se dissoudre en partie dans les humeurs et pénétrer dans la circulation, sans qu'on sache encore sous quel état se fait l'absorption.

Orfila a retiré du bismuth du foie, de la rate et de l'urine; cependant il passe en plus grande quantité à l'état de sulfure et est éliminé par les fèces; on en a trouvé dans la salive et les muqueuses buccales.

Le bismuth se localise dans le foie en quantité notable, car l'élimination complète est très lente.

Quant au chlorure de bismuth et au nitrate neutre, toujours acides, ce sont des substances qui, introduites dans le tube digestif, y produisent des accidents propres aux agents corrosifs, par les acides chlorhydrique ou azotique mis en liberté. Il faudrait en même temps rechercher ces acides.

Recherche du poison. — Dans ce cas, on peut encore dé-

truire les matières organiques par le mélange de chlorate et acide chlorhydrique; la liqueur est assez acide pour qu'il ne se produise pas de précipité d'oxychlorure, ce qui pourrait, au premier abord, amener une confusion avec l'argent ou l'antimoine; le précipité se produirait par l'addition de beaucoup d'eau; il serait redissous par un acide et soumis à l'action des réactifs.

La solution limpide, provenant de la destruction des matières organiques, soumise au courant de gaz sulfhydrique, donnera un précipité de sulfure de bismuth, insoluble dans l'ammoniaque, le sulfhydrate ammonique, les sulfures alcalins, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés. L'acide chlorhydrique est préférable, pour éviter la confusion avec les sulfures de plomb ou d'argent qui y sont insolubles.

Caractères des solutions bismuthiques. — Les solutions sont évaporées lentement à sec, puis reprises par de l'eau acidulée avec l'acide qui a servi à attaquer le sulfure; on examine alors la liqueur par les réactifs suivants :

1° Les sels solubles (sauf l'émétique de bismuth et le citrate ammoniacal) sont précipités en sels basiques par l'eau en excès.

2° Les alcalis et les carbonates alcalins produisent des précipités blancs, insolubles dans un excès de réactif et devenant jaunes par l'ébullition. Mais, en présence de l'acide tartrique et d'un excès de réactif, le précipité se redissout.

3° L'acide sulfhydrique et les sulfures solubles précipitent le bismuth à l'état de sulfure noir ou brun, insoluble dans un excès de réactif.

4° L'iodure potassique donne un précipité brun d'iodure de bismuth, soluble dans un excès d'iodure alcalin.

5° Le chromate potassique produit un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique étendu, ce qui le distingue du chromate de plomb.

6° Le zinc, le cadmium, le cuivre, le fer, l'étain précipitent le bismuth métallique à l'état spongieux ou sous forme de poudre noire.

7° Chauffés sur le charbon, seuls ou avec carbonate so-

dique, ils donnent un enduit jaune et un globule de bismuth.

Un précipité de sulfure et un globule de métal peuvent être réservés comme pièces de conviction.

Or. — Des accidents ont été signalés depuis que la médecine a introduit l'usage des préparations d'or en thérapeutique, et surtout par leur usage en photographie et pour la dorure, tels que les chlorures et cyanures, l'hyposulfite d'or.

Les chlorures d'or, simples ou doubles, pourront être considérés comme irritants; ils coagulent l'albumine et s'y combinent. L'épiderme fixe et réduit les composés auriques, comme le prouve la coloration violette que prennent les tissus à la lumière. Cette coloration se retrouve sur les muqueuses buccale, œsophagienne, et stomacale; de plus les urines renferment une notable quantité de sel d'or.

Les cyanures ont une action mixte dans laquelle domine celle du composé en tant que cyanure.

Recherche de l'or. — La destruction des matières organiques est faite par l'acide chlorhydrique et le chlorate; la solution renferme du trichlorure d'or; on l'évapore avec précaution, en se rappelant que la lumière, les corps réducteurs et les matières organiques produisent la réduction partielle ou totale de l'or.

L'hydrogène sulfuré précipite en noir cette liqueur, si elle n'est pas trop acide; le sulfure brun, insoluble dans l'ammoniaque, se dissout dans le sulfure ammonique et les sulfures alcalins surtout.

La solution de sulfure dans l'ammoniaque est décomposée par le zinc, qui se recouvre d'un enduit d'or métallique; cette réaction est très sensible et se manifeste même après un long temps pour des solutions très étendues.

Le précipité de sulfure est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, mais très facilement dans l'eau régale qui le transforme en perchlorure soluble, sel sur lequel on essaie l'action des autres réactifs.

1° Le *chlorure stanneux*, renfermant des traces de chlorure stannique, donne un précipité pourpre (de Cassius), quelquefois brun violet ou brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

2° Le *sulfate ferreux* précipite en marron, couleur qui paraît bleue par transmission; le précipité, qui est de l'or très divisé, prend l'éclat métallique par le brunissage; sensible au 1/640000.

3° Une solution bouillante d'*acide oxalique* prend une couleur verte chatoyante, et donne finalement un précipité floconneux d'or réduit; les parois du tube sont dorés, ce qui permet de garder ce tube comme *pièce de conviction.*

4° La potasse produit un précipité brun jaunâtre d'oxyde; l'*ammoniaque,* au contraire, donne de l'or fulminant, qui détone par le moindre choc quand il est desséché.

La recherche de l'empoisonnement par le cyanure d'or peut présenter des difficultés, parce que les cyanures alcalins masquent la réaction des sels auriques. Dans ce cas, la décomposition par l'acide sulfurique, dans un vif courant d'air, chasserait l'acide cyanhydrique, et donnerait l'or à l'état métallique, surtout en ajoutant un peu d'acide oxalique.

Osmium. — Je ne crois pas nécessaire de m'arrêter à la recherche toxicologique du platine, dont les combinaisons peuvent avoir, dans l'économie, une action analogue à celle de l'or, mais qui ne sont employées que très rarement, même dans les arts. Il en est de même des autres métaux de la mine de platine.

Cependant les composés *osmiques* doivent nous arrêter quelque peu, attendu que le peroxyde d'osmium ou *acide osmique* est employé aujourd'hui dans les recherches histologiques, à cause de la propriété qu'il possède de colorer en *noir* certaines matières animales, la peau, les corps gras, etc. Il peut donc se produire des accidents!

L'*acide osmique* est solide, incolore, cristallisable en longs prismes brillants et flexibles; il fond à 40° et se volatilise à 100°.

Cet acide exhale une odeur de raifort très piquante; ses vapeurs provoquent la toux, causent de vives douleurs aux yeux, paralysent le sens de l'odorat et déterminent à la peau des éruptions herpétiques; c'est donc un corps très dangereux, dont le meilleur antidote est le gaz sulfhydrique.

L'acide osmique est très soluble dans l'eau, mais la dis-

solution se fait lentement; l'alcool et l'éther le dissolvent, puis le réduisent ainsi qu'un grand nombre de composés organiques.

C'est un acide faible (anhydride), qui ne rougit pas le tournesol et ne décompose pas les carbonates; les alcalis s'y mélangent en donnant des solutions jaunes ou rouges, qui chauffées laissent dégager des vapeurs d'acide osmique. Lorsqu'on dissout de la potasse dans une solution d'acide osmique, on a une liqueur rouge de sang, fournissant de l'osmite de potassium et un dégagement d'oxygène.

Cet acide est un oxydant énergique, qui décolore l'indigo, transforme l'alcool en aldéhyde et en acide acétique, etc. Il communique au verre la faculté d'être mouillé par le mercure.

Le zinc, le fer, l'étain, le cuivre décomposent la solution d'acide osmique, en précipitant le métal.

Recherche toxicologique. La destruction des matières organiques par le chlorate donnerait une liqueur qui précipiterait en *jaune brun* par l'*hydrogène sulfuré*. Ce sulfure, calciné à l'abri de l'air, fournirait de l'osmium métallique pulvérulent.

La calcination simple des matières organiques donnerait aussi un résidu, qui, traité par l'eau régale ou l'acide azotique, donnerait l'acide osmique, à odeur caractéristiqne de raifort.

Les solutions osmiques sont réduites par le *tannin*, avec colorations bleues et pourpres souvent très riches.

Le *chlorure stanneux* donne un précipité brun.

L'*azotate d'argent* produit un précipité vert olive.

L'*iodure de potassium*, une coloration rouge pourpre foncé.

La *potasse*, un précipité brun ou noir, soluble dans l'ammoniaque.

Zinc. — Ce métal et ses combinaisons ne présentent pas un grand intérêt au point de vue toxicologique, à cause des cas rares observés. Cependant les sels solubles, tels que sulfate, azotate, acétate, chlorure, iodure, etc., sont des poisons actifs.

Le sulfate de zinc, ou *couperose blanche*, a été administré

dans une intention criminelle, ailleurs par méprise à la place du sulfate de soude ou de magnésie. Les boulangers en ajoutent dans le pain, comme du sulfate de cuivre.

Le chlorure de zinc est un caustique; il se combine, comme tous les sels de zinc, avec les matières organiques. Ce sel, l'iodure, l'oxyde et l'hydrocarbonate ont donné lieu à des méprises; ils sont employés en médecine, en photographie et en peinture. La médecine fait encore usage de l'acétate, du valérianate et du cyanure de zinc; l'oxychlorure sert à plomber les dents.

On a fait des objets en caoutchouc, tels que des biberons contenant 40 à 50 0/0 d'oxyde de zinc, des cols en papier imprégnés de blanc de zinc, qui auraient provoqué une éruption cutanée; beaucoup de cartes de visite sont au blanc de zinc.

Le zinc métallique est si facilement attaqué par l'eau, les acides et les alcalis, qu'il doit provoquer des accidents, lorsqu'il est en contact avec des substances alimentaires; du vin, de la bière, des aliments ayant séjourné dans des vases de zinc, ont produit des nausées, des vomissements, des coliques et de la diarrhée.

L'eau aérée, qui séjourne dans des vases de zinc, acquier des propriétés délétères peu marqnées, à moins que le zinc soit très impur, par exemple plombifère ou arsenical; mais l'eau qui circule dans des tuyaux de ce métal, entraîne ou dissout du zinc oxydé, ainsi que je l'ai constaté; il en est de même de celle qui s'écoule des toitures en tôle de zinc.

L'action du zinc sur l'économie présente de l'analogie avec celle du cuivre, du moins en combinaisons solubles; le sang absorbe le zinc, mais il ne parait pas modifié, car le métal se retrouve dans l'urine, dans la rate et dans le foie. L'ingestion de doses un peu fortes de sels de zinc détermine des vomissements énergiques, qui éliminent la plus grande partie du poison; il survient aussi des évacuations alvines ou sanguinolentes.

Recherche toxicologique et caractères chimiques. — Le zinc est le type de la classe des métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide (voir, plus haut,

page 214); il faut des solutions neutres ou ammoniacales, ou bien celles dont l'acide est de nature organique (acétique, lactique).

La précipitation par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate ammonique caractérise cette classe de métaux.

On recherchera le zinc dans les vomissements et le tube digestif; les matières sont toujours plus ou moins acides. On examinera aussi les viscères, le foie surtout, la bile et les urines.

La destruction des matières organiques se fera par le premier procédé (Frésénius et Babo); on pourrait aussi employer celui de Danger et Flandin, mais la carbonisation directe pourrait laisser volatiliser le métal.

Dans le premier cas, il s'est formé du chlorure de zinc, et il ne faudrait pas trop chauffer le produit de l'évaporation de la liqueur, puisque ce chlorure est volatil; on s'arrête quand l'excès d'acide a disparu, et on étend d'eau, qui ne doit produire aucun précipité. S'il s'en formait, ce serait l'indice d'un autre métal; on le séparerait par le filtre, et, dans la liqueur claire, on ferait passer un courant de gaz sulfhydrique.

Il n'y aura pas de précipité, à moins de métaux étrangers (antimoine, bismuth, plomb, cuivre); le *cadmium*, si voisin du zinc, serait aussi précipité.

On ajoute à la liqueur filtrée de l'acétate sodique ou ammonique, pour saturer l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) et former un sel neutre; le zinc a passé à l'état d'acétate acide de zinc, qui peut être précipité en sulfure par le gaz hydrogène sulfuré, ou mieux par le sulfhydrate ammonique.

Le précipité de sulfure de zinc est recueilli sur un filtre et lavé avec une solution de gaz sulfhydrique, pour empêcher sa transformation en sulfate, qui s'opère facilement à l'air.

Le sulfure de zinc est insoluble dans l'ammoniaque, le sulfhydrate ammonique, la potasse, l'acide acétique et le cyanure de potassium; il est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, mais facilement dans l'acide azotique; l'acide sulfurique à chaud le dissoudrait aussi, avec dégagement de gaz sulfhydrique.

La solution de zinc (azotate ou sulfate), qui ne doit pas contenir d'excès d'acide, est soumise à l'action des réactifs.

1° La potasse et la soude, l'ammoniaque et son carbonate, les carbonates potassique et sodique, donnent des *précipités blancs, solubles* dans un excès de réactif.

2° Le ferrocyanure de potassium : *précipité blanc,* légèrement coloré en bleu si la solution est acide.

3° Le gaz sulfhydrique dans les solutions alcalines; les sulfures potassique, sodique et ammonique donnent des *précipités blancs.*

4° Le chromate potassique neutre donne un précipité jaune pâle dans les sels neutres ou basiques.

Le ferrocyanure et le sulfure de zinc, blancs, peuvent être conservés comme pièces de conviction.

Il peut y avoir intérêt, pour la cause, à doser le zinc; on le titre à l'état de sulfure ou d'oxyde; le premier renferme 67 0/0 de métal et l'oxyde 80,26 0/0.

Cadmium. — Ce métal, si rapproché du zinc au point de vue de ses propriétés physico-chimiques, l'est également par l'action que ses combinaisons exercent sur l'organisme; on le dit plus toxique que le zinc. Néanmoins, le cadmium ne présente qu'un intérêt très restreint en toxicologie; il est vrai qu'on emploie quelques-unes de ses combinaisons, mais rarement; en médecine le sulfate et l'iodure, l'amalgame pour l'art dentaire, le sulfure jaune en peinture, les chlorure, bromure et iodure en photographie.

Recherche et caractères chimiques. — On suivra exactement la même marche que pour le zinc; le chlorure de cadmium obtenu n'est pas précipité par l'eau, mais il est précipité en *sulfure jaune* par le gaz sulfhydrique dans les liqueurs mêmes acides, ce qui le distingue du zinc.

Ce précipité, qui ressemble à l'orpiment (sulfure d'arsenic), s'en distingue par son insolubilité dans l'ammoniaque, le sulfure ammonique, la potasse, les sulfures alcalins et le cyanure potassique.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique dilué et bouillant.

La solution de cadmium obtenue est soumise aux réactifs.

1° Les hydrates potassique et sodique donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif; il en est de même de leurs carbonates.

2° L'ammoniaque fournit un précipité blanc, soluble dans l'excès du réactif.

3° L'acide oxalique : précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

4° L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate ammonique donnent un *précipité jaune*; ce caractère est surtout distinctif pour le cadmium.

5° Une lame de zinc détermine un dépôt cristallin de cadmium.

6° Le cuivre précipite le cadmium. Marmé recommande de dissoudre dans l'acide azotique l'enduit bleu verdâtre qui se forme; de précipiter par l'hydrogène sulfuré et de traiter le précipité des sulfures par le cyanure de potassium qui dissout le sulfure de cuivre et laisse inattaqué le sulfure jaune de cadmium.

On peut se servir de l'électrolyse pour isoler le cadmium.

Le cadmium est, après le mercure, le métal le plus volatil et ses vapeurs s'oxydent au contact de l'air; chauffé au chalumeau à la flamme d'oxydation, il recouvre le charbon d'un enduit d'oxyde brun au centre et d'un bleuâtre velouté sur les bords.

Mélangés avec du charbon sodé, les sels de cadmium sont réduits à l'état métallique, si on les chauffe au chalumeau, à la flamme de réduction.

Le sulfure de cadmium, étant le composé le plus caractéristique, doit être présenté comme pièce de conviction. Ce sulfure peut servir au dosage du cadmium, il renferme 77,78 0/0 de son poids de métal.

Fer. On ne pense pas généralement que les préparations martiales soient toxiques, si elles sont pures de tout mélange avec des sels étrangers, ce qui est rare pour certaines et particulièrement pour le sulfate ferreux (vitriol vert, couperose verte), qui a donné lieu à des tentatives d'empoisonnement.

Outre le sulfate, les chlorures, les azotates et tous les sels solubles agissent comme astringents et corrosifs, par leur acide tout autant que par leur base.

Quant aux combinaisons insolubles (hydrate de sesquioxyde, sulfure ferreux), employées comme contre-poison, elles ne provoquent aucun accident.

Le fer est éliminé principalement par les fèces à l'état de sulfure; mais une partie est absorbée par les humeurs et excrétée par la bile et autres sécrétions. Les sels de fer se combinent aux matières albuminoïdes; l'influence fâcheuse de quantités élevées de sels solubles de fer peut s'expliquer par la modification qu'ils font subir aux muqueuses, en donnant naissance à des albuminates de fer insolubles.

Les sels ferriques solubles sont plus actifs que les sels ferreux; citons surtout le *perchlorure* (chlorure ferrique), employé en médecine et dans les arts; le *persulfate* et l'*azotate ferrique*, employés dans la teinture. L'iodure ferreux a une action mixte.

Le fer fait partie intégrante de nos humeurs, de sorte qu'il serait presque impossible de se prononcer sur un prétendu empoisonnement, si l'on se basait uniquement sur les caractères chimiques; le rôle de l'expert sera, non pas seulement de constater la présence du fer, mais d'en déterminer la quantité. Une proportion très anormale de fer trouvée ne serait un indice grave qu'autant que ce métal n'aurait pas été administré comme médicament ou comme contre-poison.

Il importe surtout de soumettre aux recherches les matières vomies et les excréments, le foie et les autres organes; mais l'urine ne fournira pas de resultat utile.

Signalons, en passant, ce fait que dans la recherche des métaux toxiques, le fer normal est une gêne, par sa présence dans toutes les liqueurs qui résultent de la destruction des matières organiques. Il peut masquer plus ou moins la présence d un métal véritablement toxique.

Recherche et caractères chimiques. — La destruction des matières organiques se fera par le premier procédé; on pourra aussi employer la calcination directe ou avec azotate;

les azotates ou les chlorates employés en excès devront être détruits, car ils entraveraient les recherches ultérieures.

Nous savons que l'hydrogène sulfuré ne précipite pas ce métal de ses solutions acides, même quand ce sont des sels de fer à acides organiques, et qu'on met à profit ce dernier caractère pour distinguer le fer du zinc.

Le sulfure ammonique précipite très bien le fer, mais le précipité tend à s'oxyder au contact de l'air, de sorte qu'il faut le laver d'abord à l'eau bouillante, puis à l'eau contenant des traces de sulfure ammonique, et enfin à l'eau pure bouillie.

Le sulfure de fer obtenu est insoluble dans le sulfure ammonique, dans l'ammoniaque et la potasse; mais il se dissout dans les acides minéraux, et l'acide acétique avec dégagement de gaz sulfhydrique.

On transforme le sulfure en sulfate ou en chlorure, et les solutions, essayées de suite par les réactifs, donneront les caractères distinctifs des sels ferreux.

Dans le cas d'empoisonnement par un sel de fer, il faut absolument en déterminer la quantité. En général, ce qu'il y a de préférable, c'est de le doser à l'état d'oxyde ferrique; le précipité, bien lavé, est recueilli sur un filtre, desséché et incinéré; il renferme 70 0/0 de métal.

Manganèse. — Ce que nous avons dit du fer, au point de vue toxicologique, peut s'appliquer à plus forte raison au manganèse, car on n'a pas signalé d'empoisonnement par les sels de ce métal.

Cependant l'introduction des permanganates dans la médecine pourrait amener des méprises, et il est probable que l'ingestion du permanganate potassique, en quantité un peu forte, amènerait des accidents par l'action si puissamment oxydante qu'il possède.

Le manganèse paraît exister dans l'économie à l'état normal; mais la proportion en est bien inférieure à celle du fer; on en a trouvé également des traces dans quelques végétaux.

Recherche du manganèse. — On appliquerait au manganèse la méthode de séparation du fer; le sulfure de manganèse

accompagne le sulfure de fer dans la précipitation par le sulfhydrate ammonique. Le problème consiste donc à séparer ces deux sulfures; pour cela on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on transforme le sel ferreux en sel ferrique à l'aide du chlorate potassique; on ajoute du chlorure ammonique, et on précipite par l'ammoniaque. L'oxyde ferrique se précipite seul; le manganèse reste en dissolution et peut être ensuite précipité, à l'état de sulfure couleur chair, par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Pour rechercher le manganèse dans le résidu d'une incinération, on peut calciner la cendre avec un nitrate alcalin dans un creuset de platine; le résidu, repris par l'eau, donne une liqueur verte qui vire au violet par l'action de l'acide azotique, parce que le manganate vert est transformé en permanganate violet.

Le sulfure de manganèse redissous dans un acide donne la même réaction, si l'on fait bouillir la liqueur avec un mélange oxydant (acide azotique et bioxyde de plomb).

Les *sels manganeux* sont incolores ou roses; ils donnent les réactions ci-dessous :

1° *Potasse* et *soude*, précipité blanc, brunissant à l'air; *carbonates alcalins*, même précipité.

2° *Sulfhydrate ammonique*, précipité couleur chair de sulfure hydraté.

3° *Cyanure de potassium*, précipité rose, soluble en brun dans un excès de réactif.

4° *Ferri-cyanure alcalin*, précipité brun, insoluble dans les acides.

5° *Acide oxalique*, précipité cristallin, blanc rosé, soluble dans les acides.

6° *Acide phosphorique*, pas de précipité, mais solution pourpre par l'acide azotique.

L'*acide permanganique* et ses *sels* sont caractérisés par leur couleur violet-foncé et par la propriété de se décolorer par les agents réducteurs. Dans les empoisonnements on ne retrouverait pas trace de permanganate, puisque les matières organiques le réduisent avec la plus grande facilité; mais les parties touchées par ce sel seraient colorées en brun par l'hydrate manganique formé.

L'expert ne pourra que constater la présence du manganèse en quantité notable et recherchera en même temps les sels de potassium en excès.

Il est utile de doser le manganèse, ce qui s'opère par les différentes méthodes indiquées dans les traités d'analyse. On peut simplement précipiter à l'état de carbonate de manganèse la solution du sulfure obtenu, puis calciner le carbonate, qui laisse un résidu d'oxyde, contenant 72 0/0 de son poids de manganèse métallique.

Nickel et cobalt. — Il est incontestable que ces métaux sont toxiques; mais je ne connais pas d'empoisonnement criminel ou accidentel dû à leurs combinaisons.

Le *nickel* surtout est très employé dans des alliages vulgaires et en galvanoplastie; mais ce métal n'est pas attaqué par les acides végétaux; peu altérable à l'air, il s'oxyde à chaud comme le fer, et ses oxydes sont solubles dans les acides.

Le *cobalt* entre dans certaines couleurs et dans des émaux parfois arsenicaux (l'azur); la poudre aux mouches est de l'arséniure de cobalt; certains sels sont usités comme encre sympathique.

Recherche de ces métaux. — La destruction des matières organiques peut se faire par tous les procédés, s'il s'agit de rechercher ces métaux purs; mais le plus souvent, on devrait rechercher l'arsenic, et alors nous conseillons de suivre la méthode générale exposée au commencement de ce chapitre.

Comme pour le fer, l'hydrogène sulfuré ne précipite les solutions de ces deux métaux en solutions acides que si l'acide libre est l'acétique et qu'il n'y en ait pas en excès; il vaudrait mieux des liqueurs neutres ou alcalines. Les sulfures sont brun noir et ont une grande tendance à s'oxyder, pour devenir sulfate.

Ils ne sont pas solubles dans l'ammoniaque ou le sulfure ammonique, solubles dans les acides azotique, chlorhydrique concentré et bouillant, sulfurique dilué, le cyanure de potassium.

Les solutions acides sont *vertes* pour le nickel, et *rouges* pour le cobalt; en évaporant à sec les sels deviennent

jaunes pour le nickel et *bleus* pour le colbat, l'humidité leur rend leur couleur première.

Réactions chimiques.

A. Nickel.

1° *Alcalis*, précipité vert, soluble dans l'ammoniaque en liqueur bleue.

2° *Ammoniaque* et *carbonate ammonique*, précipité soluble en liqueur bleue.

3° *Carbonates solubles*, précipité vert clair, soluble dans l'ammoniaque et le carbonate ammonique.

4° *Ferrocyanure*, précipité vert clair.

5° *Cyanure de potassium*, précipité vert pomme, soluble dans le réactif, mais que l'acide chlorhydrique reprécipite. La potasse redissout également le précipité, et le chlore gazeux le reprécipite (ces réactions ne se produisent pas avec les sels de cobalt).

6° *Acide oxalique*, précipité vert qui se forme lentement, soluble dans l'ammoniaque, mais se reformant au contact de l'air (ce qui n'a pas lieu avec le cobalt).

7° *Sulfure ammonique*, précipité noir de sulfure; *hyposulfite sodique*, même précipité par ébullition.

8° Le *zinc* à l'ébullition précipite le métal à l'état de poudre magnétique, attirable à l'aimant; le *cuivre*, par action électrolytique sur le sulfate ammoniacal de nickel, précipite le métal.

9° Les perles de borax et de phosphate sont colorées en *rouge* à la flamme d'oxydation; le charbon sodé réduit les sels en poudre métallique attirable à l'aimant.

B. Cobalt :

1° *Alcalis*, précipité vert bleuâtre, qui devient rose, soluble dans l'ammoniaque.

2° *Carbonates*, précipité couleur fleur de pêcher, soluble dans le carbonate ammonique en liqueur rose violet.

3° *Cyanure de potassium*, précipité brun qui se dissout dans un excès de réactif; cette solution est verte et n'est pas précipitée par les acides ou les alcalis.

4° *Ferrocyanure*, précipité vert clair.

5° *Ferricyanure*, préciptié rouge brun foncé.

6° *Sulfures alcalins*, précipité noir, insoluble dans le réactif.

7° *Phosphate sodique*, précipité bleu-violet dans les liqueurs neutres, soluble dans l'ammoniaque.

8° Les perles de borax et de phosphate sont colorées en bleu.

Chrome. — On connait quelques accidents, peu nombreux, dus à l'*acide chromique* et à ses *sels*. On emploie dans l'industrie plusieurs chromates : le chromate neutre et le chromate acide de potassium, les chromates de calcium, de baryum, de plomb, de cuivre.

On se sert pour certaines piles de bichromate additionné d'acide sulfurique.

En médecine, on fait usage d'acide chromique comme caustique, il en est de même de sa solution alcoolique; on s'en sert aussi pour conserver les préparations microscopiques; on emploie également le bichromate ammonique et le bichromate potassique.

L'acide chromique est un poison corrosif; mais nos connaissances sont très bornées en ce qui concerne l'absorption de l'acide chromique et de ses sels. L'acide chromique, étant réduit facilement par les matières organiques, produit une oxydation énergique et par suite l'inflammation du tube digestif. Les chromates acides agissent comme l'acide chromique, mais avec moins d'intensité; les chromates de baryum, de plomb, de cuivre se comportent en outre comme sels métalliques toxiques.

La coloration de l'acide chromique et de ses sels rend difficiles les tentatives criminelles et fournit à l'expert de précieux indices dans l'examen des matières. Il peut arriver que la couleur rouge ou jaune soit remplacée par la coloration verte, due à la réduction de l'acide chromique en oxyde vert de chrome.

Le chrome est absorbé en partie et s'élimine par les urines, où on le retrouve à l'état de chromate.

Les ouvriers des fabriques sont atteints d'ulcérations tuberculeuses des mains, de la cloison du nez, etc., lorsqu'ils ne prennent pas toutes les précautions pour se débarrasser par des lavages de la fine poussière de chromate qui adhère aux tissus.

Recherche toxicologique. — La destruction des matières or-

ganiques se fera par le chlorate et l'acide chlorhydrique, et tous les composés directement toxiques seront dissous en chlorure de chrome et en acide chloro-chromique.

L'oxyde vert de chrome obtenu par calcination et les autres couleurs insolubles employées en peinture ne sont pas attaqués.

La déflagration des matières avec l'azotate potassique transformerait tous ces composés en chromate jaune soluble, et la séparation n'en serait pas effectuée.

On pourra employer successivement les deux méthodes et en tirer les conséquences que comporteraient les résultats obtenus.

Il faut se rappeler que la calcination seule transforme presque tous les composés chromiques en oxyde insoluble.

La solution acide de chlorure chromique ne précipitera pas par l'hydrogène sulfuré; le sulfure ammonique et les sulfures alcalins précipitent en gris verdâtre ou en noir.

L'acide sulfurique transforme le sulfure en un liquide vert, qui à l'air se colore en violet; cette modification se produit plus rapidement si l'on s'est servi d'acide azotique pour dissoudre le sulfure.

Caractères chimiques des sels de chrome et des chromates.

1° Sels de chrome :

a. *Alcalis* et *carbonates*, précipités gris verdâtre, solubles dans un excès de réactif et reprécipitables par la chaleur.

Les acides tartrique, oxalique, acétique empêchent en tout ou en partie la précipitation du chrome.

b. *Ammoniaque*, précipité gris verdâtre, soluble à la longue dans le réactif.

c. Le *peroxyde de plomb* colore en jaune les solutions potassiques d'oxyde de chrome; l'acide acétique précipite de cette solution du chromate de plomb jaune.

d. Les perles de *borate* et de *phosphate* se colorent en vert au chalumeau.

e. Les solutions d'oxyde de chrome desséchées et calcinées avec l'azotate ou le chlorate de potassium se transforment en chlorate soluble jaune.

2° Acide chromique et chromates :

Les chromates alcalins étant solubles et la plupart des

chromates métalliques insolubles, on produit facilement des précipités colorés caractéristiques.

a. *Sel de plomb neutre*, précipité jaune éclatant; sel de plomb basique, précipité jaune orangé. Le chromate de plomb est soluble dans les liqueurs alcalines et précipitable par l'acide acétique.

b. *Sel de bismuth*, précipité jaune citron.

c. *Sel de zinc*, précipité jaune bouton d'or.

d. *Sel de baryum*, précipité jaune citron.

e. *Sel mercureux*, précipité jaune orange; *sel mercurique*, précipité rouge brique.

f. *Sel de cuivre*, précipité brun rouge.

g. *Sel d'argent*, précipité rouge pourpre.

h. L'*alcool* et l'*acide sulfurique* réduisent les solutions de chromate qui deviennent vertes.

i. Le *bioxyde d'hydrogène* donne dans la solution de chromate une coloration bleue très intense, mais fugace; le composé formé, soluble dans l'éther, peut être enlevé et se conserver pendant quelque temps.

On peut avoir à constater le chromate de plomb, souvent employé pour colorer des bonbons, des matières grasses imitant le beurre.

On fera agir les divers dissolvants neutres, eau, alcool, éther, dans lesquels le chromate est insoluble.

L'alcool et l'acide chlorhydrique le transforment en un liquide vert et en un précipité blanc de chlorure de plomb.

Dosage du chrome. — On peut le doser par les procédés ordinaires de l'analyse chimique quantitative, soit à l'état de chromate de plomb qui, séché à 100°, contient 16,20 0/0 de chrome, soit sous forme d'oxyde vert, qui, séché et calciné, renferme 68,62 de chrome.

Uranium. — Les *combinaisons* d'urane, quoique d'un usage très répandu aujourd'hui dans l'industrie, n'ont pas été employées comme toxiques.

D'après quelques expériences sur les animaux, ce sont des poisons irritants, par exemple le chlorure et l'azotate.

Les verreries se servent de l'oxyde jaune, et la photographie consomme l'acétate et l'azotate d'urane.

Si l'on avait à rechercher l'urane dans des matières orga-

niques quelconques, il faudrait les traiter par le procédé au chlorate, ce qui donnerait un chlorure d'uranium sur lequel on ferait agir les réactifs.

Caractères des sels d'uranium. — Les sels de protoxyde sont verts et donnent par :

a. *Ammoniaque*, précipité gélatineux, brun, devenant jaune à l'air.

b. *Acide oxalique*, précipité blanc verdâtre d'oxalate.

c. *Sulfhydrate ammoniaque*, précipité noir.

Les oxydants les transforment en sels jaunes : ils sont réducteurs pour les sels d'or et d'argent.

Les sels de sesquioxyde qui sont jaunes donnent par :

a. Les *alcalis*, précipités jaunes.

b. Les *carbonates*, précipités jaunes.

c. Le *cyanoferrure potassique*, précipité rouge brun.

d. Le *sulfhydrate ammonique*, précipité jaune brun.

e. Le *tannin*, précipité brun foncé.

f. Les perles de *borax* et de *phosphate* se colorent en vert et deviennent fluorescentes.

g. Les dissolutions alcooliques exposées au soleil verdissent par réduction des sels uraniques en sels uraneux.

Aluminium. — Les empoisonnements par les composés aluminiques sont rares et ne se terminent pas généralement d'une manière fâcheuse.

Cependant un certain nombre de composés solubles (acétate, sulfate, aluns) sont employés journellement et en quantités considérables dans différentes industries.

On comprend qu'il en soit ainsi, d'une part à cause de la saveur astringente si prononcée des sels d'aluminium, qui en rend l'emploi presque impossible pour des tentatives criminelles ; d'autre part, leur effet vomitif les expulse rapidement de l'économie.

Ce sont des poisons irritants et corrosifs, et ils doivent ces effets tout autant à leur acide qu'à leur base. Les sels solubles ont une grande tendance à former avec les matières albuminoïdes des composés insolubles dans l'eau, mais solubles dans un excès d'albumine ou de sel aluminique.

Cette propriété rend compte des irritations du tube digestif qui déterminent parfois une véritable gastro-entérite.

Les oxydes anhydre ou hydraté d'aluminium, ainsi que les composés insolubles, peuvent être ingérés en forte quantité sans produire d'accidents.

Recherche toxicologique. — La destruction des matières organiques se fera par le procédé au chlorate, qui a l'avantage de ne dissoudre que les composés toxiques, tandis que les combinaisons insolubles et inoffensives, telles que l'argile et autres, ne sont pas attaquées.

On pourrait aussi dans beaucoup de cas opérer par incinération directe, les cendres renfermeraient alors l'oxyde d'aluminium, qu'on en pourrait retirer par ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique.

On introduit, dans la préparation du pain, de l'alun, qui permet de faire absorber plus d'eau à la pâte et de panifier des farines avariées. Dans ce cas, il faut incinérer le pain et examiner les cendres.

On s'est servi également d'alun pour clarifier des vins; on rechercherait également l'alumine dans le résidu de la calcination de l'extrait du vin soupçonné.

Malgré sa profusion dans le règime minéral, l'aluminium n'existe pas normalement dans l'organisme animal; par suite sa présence dans une analyse toxicologique doit éveiller l'attention, tout en se rappelant qu'il y a une foule de circonstances où des composés aluminiques peuvent avoir été ingérés accidentellement ou sous forme tout à fait inoffensive.

Les essais préliminaires permettent souvent d'isoler les composés aluminiques et insolubles. Ainsi on pourra retrouver de la terre argileuse que des enfants auraient avalée par mégarde, ou bien des laques rouges employées pour colorer des bonbons. Dans ces cas, il ne se serait pas produit d'irritation vive des organes digestifs, qui se présente avec les sels solubles (alun, sulfate neutre d'alumine, acétate d'alumine) et qui éveille l'attention sur la possibilité d'empoisonnement par ces substances.

Il ne faut pas oublier que l'acétate d'alumine a été souvent employé comme liquide conservateur des cadavres (Gannal).

Caractères chimiques des solutions aluminiques. — Les sels

d'aluminium ont une réaction acide, une saveur astringente et désagréable.

Calcinés avec une faible proportion d'azotate de cobalt, ils produisent un composé d'une couleur bleue caractéristique.

Ils donnent avec :

a. *Hydrate alcalin*, un précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif;

b. *Ammoniaque*, précipité gélatineux, insoluble;

c. *Carbonates* et *bicarbonates alcalins*, précipité d'hydrate d'alumine, avec dégagement de gaz carbonique;

d. *Phosphate sodique*, précipité blanc, soluble dans les acides et les alcalis;

e. *Sulfures solubles*, précipité blanc, avec dégagement de gaz sulfhydrique.

f. Les solutions neutres des sels d'alumine sont colorées en carmin par la teinture de cochenille; les acides sulfurique et chlorhydrique étendus la font virer à l'orange.

On dose l'alumine par les procédés chimiques ordinaires, et le produit sera présenté à la justice comme pièce de conviction; la quantité d'alumine isolée a ici une grande importance.

CHAPITRE IX

RECHERCHES SPÉCIALES

Généralités. — Dans le chapitre Ier de cet ouvrage, nous avons dit quelques mots de l'examen préalable des matières suspectes. On ne doit négliger aucun des moyens dont on peut disposer pour rendre cette investigation aussi complète et aussi détaillée que possible.

Les instruments d'investigation et d'analyse sont si perfectionnés de nos jours que, grâce à eux, le médecin et le chimiste peuvent procéder aux recherches les plus délicates.

Le *microscope* et, dans certains cas, le *spectroscope* peuvent jouer dans les expertises de médecine légale un rôle prépondérant.

Il se présente des affaires où la constatation des éléments du sang, du sperme, etc., faite au microscope, est, pour ainsi dire, la seule preuve matérielle contre l'accusé. De là l'obligation, pour les experts, médecins et chimistes, d'être familiarisés avec ces recherches, qui demandent à la fois un œil expérimenté et un jugement scientifique fondé sur un savoir étendu et varié.

D'après Tardieu, l'examen physique peut se faire de la manière suivante : chacun des organes, mais surtout l'estomac et l'intestin, est étalé sur une plaque de porcelaine ou une vitre, la face interne en dessus.

On fait d'abord un examen à l'œil nu, puis on s'aide d'une

loupe d'un grossissement moyen de 3 à 4 diamètres; on note à chaque fois ce qu'on a remarqué.

La découverte d'une substance étrangère vient-elle exiger l'emploi d'un grossissement plus fort, on dispose tout pour un examen microscopique véritable. Ces observations microscopiques doivent être faites avec patience et méthode! on débutera par de faibles grossissements (25 à 50 diamètres) pour terminer par des amplifications plus considérables, allant rarement au delà de 300 à 400 diamètres.

Il est rare que cette étude microscopique demeure sans résultat, car bien souvent on retrouve, indépendamment des substances vénéneuses visibles, des aliments peu divisés ou mal digérés, dont la nature peut avoir un certain intérêt.

Pour la constatation du sang, le *spectroscope* a une grande importance, mais il peut servir aussi à reconnaître d'autres matières, car il n'y a pas de substance, qui, placée en couches minces dans le trajet d'un faisceau lumineux, ne donne avec le prisme un spectre plus ou moins modifié par des lignes ou des bandes d'absorption, dont la disposition est souvent caractéristique.

§ 1. — Du microscope.

Nous ne pouvons traiter ici les problèmes d'optique que soulève l'emploi des microscopes; une foule de bons ouvrages spéciaux ont été publiés, qui traitent longuement de la matière[1].

On divise les microscopes en *simples* (loupes, doublets), qui ne peuvent donner que des grossissements peu marqués, et en *composés*, instruments dont le pouvoir amplifiant peut devenir très considérable.

Les **microscopes simples** sont caractérisés par ce fait qu'ils donnent des images droites et amplifiées de l'objet.

1. Voir : l'ouvrage magistral de M. Ch. Robin; le *Manuel* de M. Duval et Lereboullet; le *Microscope* de Pelletan; le *Manuel de technique microscopique* de Paul Latteux; le *Guide pour les travaux pratiques de micrographie*, par MM. Beauregard et Galippe; le *Traité élémentaire d'histologie* de L. Ranvier, etc.

Les *loupes* qui sont les plus simples consistent en une seule lentille convergente, à foyer d'autant plus court que le grossissement est plus fort; leur champ de vision est par suite d'autant plus restreint.

Les loupes sont généralement montées, mais il n'est pas commode de les tenir à la main, et on a construit des pieds porte-loupes de différents modèles. Le porte-loupe articulé à crémaillère de M. Nachet remplit les meilleures conditions pour le travail de recherches à la loupe,

Beaucoup de personnes font usage de petites loupes de poche formées de plusieurs lentilles enchâssées séparément dans des cercles de corne; chaque lentille a un pouvoir grossissant différent, mais en les superposant on obtient des grossissements beaucoup plus considérables.

Les **doublets** sont formés de deux lentilles plan-convexes superposées dont les faces planes sont tournées vers l'objet; entre elles on interpose un diaphragme, et le tout est monté dans une garniture.

Comme les loupes, les doublets sont montés sur des pieds de différents modèles; le microscope simple de M. Verick (fig. 46) se compose d'une colonne en cuivre, creuse et munie d'une crémaillère portant à son extrémité une branche en cuivre horizontale terminée par un anneau qui porte le doublet.

Cette branche horizontale est susceptible de mouvement de latéralité; de plus, elle est formée de deux tubes emboîtés. L'intérieur qui porte le doublet glisse à frottement doux dans le tube extérieur et est muni d'une vis de rappel qui le dirige à volonté en avant ou en arrière.

A cette partie de l'appareil est jointe une platine percée pour l'éclairage de l'objet, que l'on obtient au moyen d'un miroir réflecteur placé en dessous.

De chaque côté est un plan incliné, très commode pour les préparations et soutenu par un bâti en bois dans lequel sont ménagés des tiroirs pour les ustensiles et pour les doublets.

Le champ du doublet, comme celui des loupes, est extrêmement restreint; mais, grâce au petit mécanisme que nous venons de décrire, il peut suppléer à l'absence de micros-

cope composé pour beaucoup de recherches. Cependant le microscope simple est toujours d'un emploi préférable à cause de sa grande distance focale pour les grossissements inférieurs à 60 ou 80 diamètres.

Les **microscopes composés** donnent une image grossie par un premier jeu de lentilles constituant l'*objectif*; cette image est reprise avant d'arriver à l'œil par un second jeu de lentilles, l'*oculaire*, qui joue le même rôle qu'une loupe : il amplifie l'image, qui apparait renversée.

Les modèles de microscopes sont aussi nombreux que

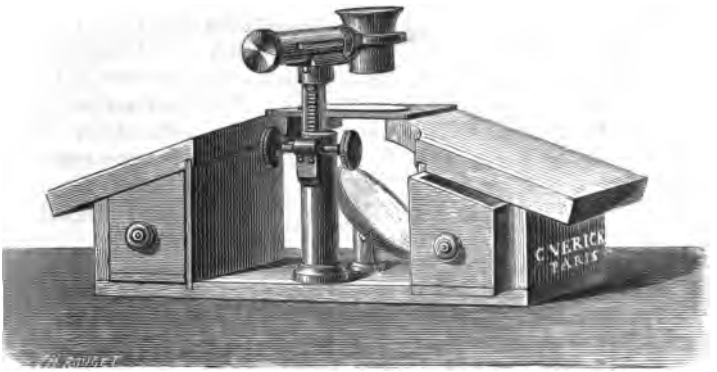


Fig. 46. — Microscope simple de M. Vérick.

les constructeurs; ils se valent généralement, si l'on compare les modèles sérieux. Les instruments fabriqués par M. Verick, par M. Prazmowski et par M. Nachet ont acquis une juste réputation, en raison de leur bonne construction et des perfectionnements apportés aux diverses parties mécaniques des microscopes (fig. 47).

Nous ne pouvons décrire avec détails ces instruments de physique; nous nous contenterons de signaler l'importance de certaines pièces perfectionnées, qui facilitent les observations.

Platine. — Dans les microscopes grand modèle, on remplace la platine fixe par une *platine tournante*, qui, à l'aide

d'un mécanisme particulier, peut tourner dans tous les sens autour de son centre. Cette disposition peut rendre de réels services lorsqu'on veut dessiner un objet dans un sens déterminé, sans déranger la plaque qui porte la préparation, et surtout lorsqu'il est nécessaire d'éclairer obliquement l'objet dans tous les sens.

Il y a aussi des platines mobiles, destinées à permettre de déplacer l'objet de très petites quantités à la fois, ce qui dispense de manœuvrer le porte-objet avec les doigts. Mais ces appareils qui semblent très commodes au premier abord sont loin de rendre les services qu'on en pourrait attendre et il est toujours préférable d'employer les doigts.

Diaphragme. — Au-dessous de la platine est fixé un disque de métal noirci, percé d'un certain nombre de trous circulaires de grandeurs variées ; cet accessoire permet de rétrécir à volonté l'ouverture pratiquée au centre de la platine et de modifier l'intensité de l'éclairage, précaution nécessaire dans l'emploi des forts grossissements, pour éviter les effets de diffraction qui déformeraient l'image de l'objet.

Pouvoir amplifiant des microscopes. — Le grossissement d'un microscope est le rapport entre la grandeur absolue de l'objet et la grandeur absolue de l'image.

Pour amplifier l'image, l'observateur peut recourir à plusieurs moyens.

C'est d'abord l'association convenable des objectifs et des oculaires ; le grossissement n'est pas dû seulement à l'objectif, mais aussi à l'oculaire qui joue le rôle de loupe.

On pourra avec un même objectif et divers oculaires obtenir une amplification croissante jusqu'à la limite de l'oculaire le plus puissant. Un oculaire qui grossit dix fois doit être considéré comme très fort. Sa longueur est d'environ 3 centimètres.

Si l'on a une série d'oculaires, on obtiendra le grossissement le plus considérable par la combinaison des objectifs et des oculaires les plus puissants.

Les objectifs et les oculaires sont désignés en France d'après leur grossissement par les chiffres 0, 1, 2, 3, 4, etc. Les constructeurs anglais et américains, beaucoup plus lo-

giques, désignent leurs objectifs par leur longueur focale en pouces et fractions de pouce ; ce qui permet à première vue de connaître le grossissement d'un système.

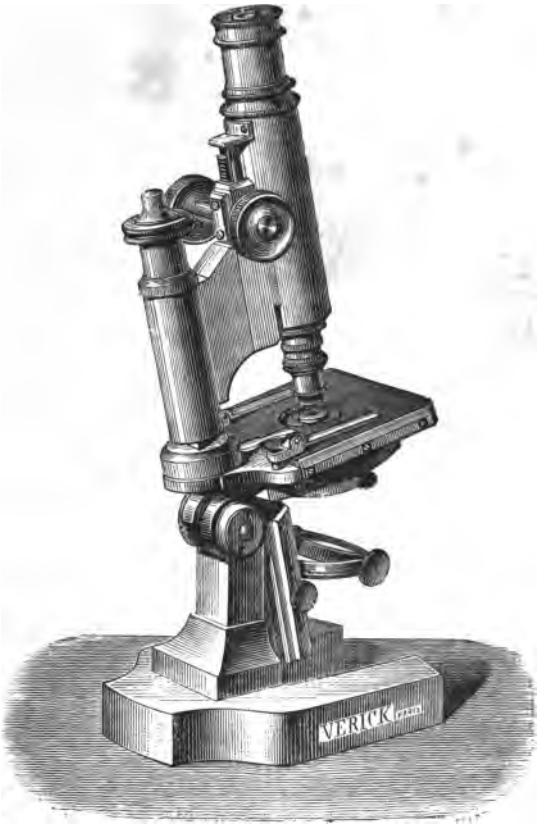


Fig. 47. — Microscope grand modèle de M. Vérick.

Un autre moyen pour grossir les objets consiste dans l'allongement du corps du microscope ; cela se comprend, puisqu'en éloignant l'oculaire de l'objectif les rayons que

reçoit le verre de champ sont plus divergents; mais l'image devient diffuse. Pour allonger le tube du microscope, il suffit de le tirer, car ce tube est formé de deux cylindres creux emboités comme des tubes de lorgnette.

Objectifs à immersion. — Le principe consiste à interposer entre le verre couvre-objet et la lentille inférieure de l'objectif un corps transparent, ayant à peu près le même indice de réfraction que le verre. L'eau distillée remplit les conditions désirées, et elle a l'avantage sur tout autre liquide de ne laisser aucun résidu sur les surfaces qu'elle recouvre.

Les lentilles à immersion augmentent l'éclairage, en supprimant les brusques réfractions des rayons lumineux, qui peuvent pénétrer en plus grand nombre dans l'objectif; de plus, le foyer de la lentille objective se trouve reculé par la substitution de l'eau à l'air; la mise au point est donc plus facile.

Pour opérer, il faut d'abord nettoyer avec soin la lentille inférieure et le couvre-objet, puis on dépose une goutte d'eau distillée sur la lentille objective; on dépose également une goutte de liquide sur le couvre-objet, à l'endroit que l'on veut observer, puis on le fait glisser jusqu'à la rencontre des deux gouttes; il ne reste plus qu'à mettre au point pour l'observation.

Micromètres. — Ce sont des plaques de verre sur lesquelles sont gravés des traits parallèles d'un écartement déterminé, qui servent à mesurer le pouvoir amplifiant d'un système optique.

On emploie pour la mesure des grossissements deux sortes de micromètres :

1° Le *micromètre objectif*, qui est divisé en centièmes de millimètre : il est placé sous le verre objectif;

2° Le *micromètre oculaire*, qui porte des divisions en dixièmes de millimètre : il se place entre le verre de champ et le verre de l'œil dans le système oculaire, au niveau du diaphragme, c'est-à-dire au foyer même du verre de l'œil.

Pour mesurer le pouvoir amplifiant du microscope à l'aide du micromètre, voici comment on procède :

Le verre de l'œil de l'oculaire employé grossit dix fois; le

micromètre oculaire étant placé au foyer du verre de l'œil, ses divisions, étant des dixièmes de millimètre, multiplées par 10, représentent ainsi un millimètre.

Qu'on place maintenant le micromètre objectif et qu'on regarde combien chaque division de ce micromètre occupe de divisions du micromètre oculaire. Comme les divisions de ce micromètre objectif représentent des centièmes de millimètre, si une division recouvre trois divisions du micromètre oculaire, c'est qu'elle vaut après grossissement 3 millimètres (3 μ); ce grossissement s'exprimera donc par :

$$0^{mm},01 \times G = 3^{mm},$$

d'où :

$$G = \frac{3}{0,01} = 300$$

Le système optique employé grossit 300 fois. Ce procédé donne des résultats parfaitement exacts.

Connaissant le pouvoir amplifiant de telle ou telle disposition du microscope, il est facile de mesurer la dimension des objets microscopiques.

Le micromètre oculaire étant en place, en remplace dans l'opération précédente le micromètre objectif par le corps à mesurer (globules de sang ou autre), et l'on note combien ce corps occupe de divisions du micromètre oculaire.

Supposons que le diamètre amplifié de l'objet occupe 3 millim. 5 (3 divisions et demie), puisque le grossissement est de 300, le diamètre réel de l'objet sera $\frac{3,5}{300} = 0,012$ ou douze millièmes de millimètre.

D'une manière générale, le diamètre d'un objet est représenté par une fraction dont le numérateur est le nombre de millimètres que recouvre l'objet amplifié, et le dénominateur le grossissement connu du microscope.

Maniement du microscope. — Lorsqu'on veut faire des observations, il faut d'abord installer l'instrument sur une table solide, afin d'éviter les trépidations, puis s'occuper de l'éclairage et enfin de la mise au point.

L'éclairage a une grande importance; quand on emploie la lumière du ciel, il faut éviter les rayons solaires qui éblouissent; le ciel bleu n'est pas très propice; il vaut mieux la lumière des nuages blancs ou d'un mur blanc bien éclairé. Si l'on fait usage de lumière artificielle, il faut tenir à l'intensité et à la fixité. Une flamme vacillante cause de la fatigue; il suffit d'une bonne lampe ordinaire à double courant.

On peut observer l'objet soit à l'aide de la lumière transmise, soit au moyen de la lumière réfléchie. L'éclairage s'obtient par le miroir fixé sous la platine; il a deux faces : l'une porte un miroir plan qui suffit pour les faibles grossissements, l'autre est un miroir concave pour les grossissements les plus puissants.

La lumière réfléchie est utile lorsque l'objet qu'on examine est opaque; on l'éclaire au moyen d'une loupe, qu'on dispose de manière que l'objet à observer se trouve à son foyer.

La *mise au point* s'exécute par deux mouvements, l'un rapide, qui consiste à faire glisser le tube du microscope dans l'anneau qui le contient, l'autre lent, qui s'obtient au moyen de la vis micrométrique. Les personnes qui se servent habituellement du microscope savent combiner ces deux mouvements et en faire usage avec toutes les précautions voulues.

Lorsque la préparation est au point, on ne cesse de tenir la main sur le pignon de la vis micrométrique et de la faire mouvoir soit pour rapprocher, soit pour éloigner l'objectif.

En effet, toute préparation, même très mince, présente toujours plusieurs plans superposés, et l'on doit l'étudier dans toute son épaisseur.

Reproduction des images microscopiques. — Cette opération s'effectue à l'aide des chambres claires; il y en a de nombreux modèles; celle de Nachet est aujourd'hui la plus employée.

Elle se compose essentiellement d'un prisme dont la section est un parallélogramme, qui est fixé de telle sorte que l'une de ses faces obliques soit placée devant l'oculaire. Sur cette face est collé un autre petit prisme qui, recevant normalement les rayons sortant de l'oculaire, les renvoie

aussi normalement sur le premier prisme. De la sorte, les rayons émanés de l'oculaire ne subissent pas de déviation. D'autre part, les rayons émanés du papier arrivent à l'œil parallèlement à ceux qui viennent de l'objet, mais après avoir subi deux réflexions totales sur les faces parallèles obliques du premier prisme. Ces primes sont logés dans une garniture métallique soutenue par un collier qui s'adapte au tube de l'oculaire.

L'appareil étant ainsi disposé, on place à droite du microscope, sur la table, la feuille de papier où l'on doit tracer le dessin ; on saisit le crayon, dont on approche la pointe de la surface du papier, et on la fait glisser en suivant bien l'image, afin de représenter aussi exactement que possible ses contours vus au microscope. Il est bon de prendre plusieurs dessins, une vue d'ensemble, et des vues de détails, qui sont souvent plus faciles à obtenir.

Les reproductions des images observées au microscope ont une très grande importance.

Il est également très précieux de pouvoir conserver les préparations obtenues et de les produire devant la justice (globules de sang, cristaux d'hémine, spermatozoïdes, etc.).

Préparation des objets microscopiques. — L'expert doit être familiarisé avec les procédés de préparation des objets à examiner au microscope et avec la connaissance des réactifs propres à faire ressortir nettement les vues microscopiques.

Nous verrons bientôt (chap. X), à propos des tissus divers et des fibres textiles, les procédés à employer dans ces cas particuliers de chimie légale. Pour le moment, nous résumerons ce qui se rattache à cette question d'une manière générale.

L'*objet* peut présenter une épaisseur qui ne permette pas de l'examiner sans pratiquer des coupes suffisamment minces ou des dilacérations. Pour cela, il faut avoir de bons instruments, des rasoirs et des microtomes, des pinces, des aiguilles, etc. ; il faut agir sur des corps de consistance suffisante et convenable ; les matières molles, de même que celles trop dures et cassantes, ne pourraient fournir de bonnes coupes.

Pour donner aux matières la consistance voulue, on peut les empâter de *paraffine* ou mieux d'un mélange de paraffine et d'axonge, ou encore de cire et d'axonge. Lorsque les coupes sont faites, il faut les débarrasser de la paraffine qui les souille ; pour cela, on les fait tremper dans la térébenthine, puis dans l'éther, pour leur enlever les corps étrangers.

On remplace avantageusement la paraffine par la *gomme* en solution épaisse ; lorsque la gomme a suffisamment durci, on pratique des coupes, qu'il suffit de faire tremper dans l'eau pour les en débarrasser.

Certains objets ont besoin d'être dilacérés pour être examinés ; cette opération est préparée par des réactifs appropriés et s'effectue au moyen des aiguilles, en opérant sur des parties déjà très fines ; elle demande beaucoup de soins et une grande patience pour être bien faite.

Les **réactifs** utilisés pour les recherches microscopiques sont assez variés, nous n'indiquerons que les plus employés, renvoyant aux traités de Ranvier et de Robin pour plus de détails.

On distingue les réactifs en *colorants*, *durcissants*, *altérants*.

a. Les RÉACTIFS COLORANTS sont destinés à rendre visibles des éléments qui, sans cela, resteraient dissimulés dans la trame d'une préparation. Les principaux sont :

1° Le *carmin* ; la solution se prépare avec un gramme de carmin n° 40 du commerce, que l'on délaye en bouillie avec un peu d'eau distillée et qu'on dissout en ajoutant goutte à goutte la quantité juste suffisante d'ammoniaque pour tout dissoudre ; cela fait, on ajoute 100 grammes d'eau distillée. Quelquefois, on étend cette liqueur avec 100 grammes de glycérine et 30 grammes d'alcool. Le carmin colore le protoplasma et les noyaux.

2° Le *picro-carminate d'ammoniaque* ; pour e préparer, selon M. Ranvier, on verse dans une solution saturée d'acide picrique du carmin dissous dans l'ammoniaque jusqu'à saturation, puis on évapore à l'étuve. Après réduction des quatre cinquièmes, la liqueur, refroidie, abandonne un dépôt peu riche en carmin qui est séparé par filtration.

Les eaux mères évaporées donnent le picro-carminate solide, sous la forme d'une poudre cristalline, couleur d'ocre rouge ; cette poudre doit se dissoudre entièrement dans l'eau distillée ; on en fait une solution au centième.

Ce réactif jouit d'une propriété élective double ; sur une coupe de peau, par exemple, on voit les glandes colorées en jaune, avec la couche cornée de l'épiderme, tandis que le reste du tissu présente une belle teinte rose.

3° *Bleu de quinoléine.* — On le fait dissoudre dans l'alcool à 36 degrés, et, la solution opérée, on l'étend de son volume d'eau ; il ne faut user que de solutions étendues, à cause de sa grande puissance colorante.

Cette teinture possède la propriété de colorer en bleu tous les éléments graisseux ; on la fixe avec la potasse.

4° *Acide osmique.* — Cet acide se trouve dans le commerce en cristaux verdâtres, très altérables et pour cela enfermés dans des tubes scellés ; il est très toxique et doit être manié avec la plus grande prudence.

On en fait des solutions à 1/100 ; on prend un flacon bouché à l'émeri, bien nettoyé de toute trace de corps organiques, par lavage à l'acide sulfurique et à l'eau distillée. On y met 100 grammes d'eau distillée, et on y fait tomber 1 gramme d'acide osmique renfermé dans le tube scellé, dont on casse les pointes.

Ce réactif possède la propriété de colorer la graisse en noir par réduction de l'acide à l'état métallique ; il colore également les tubes nerveux et durcit les pièces qu'on y plonge.

5° *Iode, eau iodée.* — On prépare ce réactif en faisant une solution d'iodure de potassium à 2 0/0 et saturant avec des cristaux d'iode, dont on laisse un excès.

Par cette solution, on reconnaît les matières amyloïdes et cellulosiques ; par addition d'acide sulfurique, il se produit une coloration violette ; le glycogène est coloré en rouge plus ou moins foncé, et le protoplasma en jaune.

6° *Acide nitrique.* — Colore en jaune les matières azotées, surtout par l'action de l'ammoniaque.

7° *Nitrite de mercure.* — Colore en rouge les matières azotées.

b. Les RÉACTIFS DURCISSANTS servent à faciliter les coupes minces des tissus, en leur donnant une consistance suffisante.

1° L'*alcool* durcit et conserve les pièces, selon son degré de concentration. L'alcool absolu s'emploie souvent pour durcir les préparations qui doivent être examinées promptement; il laisse aux corps leur transparence et permet l'action élective des agents de coloration.

2° L'*acide chromique* est un réactif important; selon son état de dilution, il possède des propriétés très différentes.

Une solution faible à 1/2500 possède la faculté de dissocier les objets, dont on peut isoler ensuite les éléments avec les aiguilles.

Une solution à 1/100 est un liquide altérant, utile quand on a affaire à une pièce imprégnée de sels calcaires ou de phosphates et trop dure pour permettre les coupes; il faut la ramollir, et c'est ce que fait l'acide chromique.

Mais c'est surtout comme durcissant que l'acide chromique est précieux; on emploie à cet effet une solution à 1/500, où l'on fait macérer la pièce pendant huit jours, puis une solution à 1/300 pour une nouvelle macération de huit jours, enfin une troisième avec la liqueur à 1/100; il convient d'ajouter un peu de glycérine à la solution et d'employer une grande quantité de liquide par rapport au volume de la matière à durcir; celle-ci doit être d'un faible volume et suspendue dans le liquide.

Les *bichromates, de potasse* ou *d'ammoniaque*, ont les mêmes propriétés que l'acide chromique, mais à des doses dix fois plus fortes.

Le liquide de Muller a pour composition :

Eau.....	100 p.
Bichromate potassique....	2 p.
Sulfate sodique.....	1 p.

Il durcit très bien les pièces délicates par une macération prolongée.

c. Les RÉACTIFS ALTÉRANTS ont pour but de faciliter l'examen de certains tissus à éléments intimement soudés; il faut enlever les uns pour voir plus distinctement les autres.

1° *Acide sulfurique.* — Concentré, il dissout la cellulose ; associé à l'iode, il devient un réactif colorant.

2° *Acide acétique cristallisable.* — En solution à 5/100, il constitue un liquide dissociant, mais sa propriété principale est d'éclaircir les coupes, et de les rendre plus transparentes. Il sert encore à ramollir les coupes faites sur des pièces desséchées, mais alors il faut que la solution soit très diluée.

L'acide acétique sert enfin à enlever les sels calcaires qui imprègnent certains tissus.

3° *Essences diverses.* Elles servent à dissoudre les matières grasses, en laissant par suite apparaître la trame même de l'organe.

On peut se servir d'essence de térébenthine, mais il est préférable d'employer l'essence de girofle, dont l'action est plus rapide et qui rend les pièces plus transparentes.

On pourrait aussi quelquefois leur substituer la benzine ou le pétrole rectifié.

Liquides conservateurs. — Les véhicules employés pour conserver les préparations ne sont pas très nombreux ; les plus employés sont les suivants :

Glycérine. — Elle doit être pure et neutre. Comme sa densité est élevée, on l'emploie rarement pure ; ordinairement on l'étend d'eau et d'un peu d'acide acétique. Non seulement c'est un agent conservateur, mais elle sert aussi à donner de la transparence aux objets.

Alcool. — Ce liquide étendu d'eau, alcool au 1/3 formé de 1 vol. d'alcool à 36° Cartier et 2 vol. d'eau distillée, a été préconisé par Ranvier.

L'action de ce réactif est fort simple : par l'alcool, il fixe les éléments dans leur forme, tandis que l'eau du mélange se charge de dissocier et de séparer les cellules, en détruisant le ciment qui les unit. D'autre part, les pièces ainsi traitées ont conservé toutes leurs affinités pour les matières colorantes qu'on voudrait faire agir sur elles.

On fait usage aussi comme agent conservateur de l'*alcool créosoté* :

Alcool	1 p.
Eau distillée	14 p.
Crêosote	jusqu'à saturation.

On filtre et on laisse reposer. Les matières végétales et animales fraîches conservent leur aspect et leur couleur.

Eau camphrée. Se prépare en laissant dans un flacon rempli d'eau un excès de camphre en poudre et agitant de temps en temps. Ce liquide est employé pour conserver des préparations délicates que la glycérine pourrait altérer.

Chlorure de calcium, ou dissolution de 1 partie de chlorure sec pour 3 parties d'eau distillée. — Ne peut servir pour conserver les préparations qui renferment de l'amidon.

Huile fine des horlogers. — Elle est préférable aux huiles essentielles de citron ou d'anis, qui ont l'inconvénient d'attaquer les vernis employés à clore les préparations. Elle permet de conserver les spores de cryptogames.

Laque de copal et baume de Canada. — Très employés pour conserver les préparations microscopiques.

On a proposé un grand nombre de liquides conservateurs; mais la glycérine suffit dans la plupart des cas. Cependant elle ne convient pas pour conserver les globules sanguins. Dans ce cas, on peut faire usage de la solution suivante :

Sublimé corrosif.....	1 p.
Chlorure de sodium.....	2 p.
Eau.....	200 p.

Ce liquide connu sous le nom de *Pacini* est excellent, car il gagne en vieillissant.

On peut encore employer pour beaucoup de préparations un mélange de solution aqueuse de gélatine faite à chaud et de glycérine, à parties égales. Pour s'en servir, on dépose une goutte sur un porte-objet, on y plonge la petite coupe et on la recouvre immédiatement d'une lamelle.

Par le refroidissement, la préparation devient solide et peut être conservée quelque temps (Legros).

Conservation des préparations. — Si l'objet que l'on veut conserver est mince on dépose sur le porte-objet une goutte du liquide conservateur, et avec une aiguille plate on sou-

lève une des préparations faites pour la déposer sur le porte-objet. Lorsque les préparations sont très délicates, il vaut mieux plonger le porte-objet dans l'eau où elles baignent, le faire passer sous la coupe et le relever doucement.

L'objet étant déposé sur le porte-objet, dans le liquide conservateur choisi, il n'y a plus qu'à le recouvrir d'une lamelle ; cette opération est délicate ; il faut éviter que la coupe ne voyage dans le liquide et qu'il n'y ait des bulles d'air emprisonnées dans la préparation.

Cela fait, on enlève avec des petites bandes de papier buvard l'excès du liquide et on lute la préparation comme nous allons le dire.

Lorsque l'objet à préparer n'est pas très mince, il risque d'être écrasé entre la lamelle et le couvre-objet ; on est alors obligé de maintenir un certain écartement entre ces deux verres et de faire une *cellule*.

Les cellules ordinaires sont faites avec des vernis ; on emploie généralement le *bitume de Judée*. Ce vernis se prépare en dissolvant le bitume en quantité suffisante dans un mélange de :

Essence de térébenthine..	4 p.
Benzine	1 p.

Voici comment on procède : Au moyen d'un pinceau enduit de bitume, on trace à la main, ou avec une tournette, sur le porte-objet un cadre, dont on augmente l'épaisseur jusqu'au degré voulu, en superposant plusieurs couches de vernis. On dépose au centre une goutte de liquide conservateur, on y place la coupe, puis on applique le couvre-objet, que l'on comprime de manière à faire adhérer ses bords au vernis ; il ne reste plus qu'à luter la préparation, à l'aide du vernis au bitume ou d'une dissolution de *laque* dans l'alcool, ou au *baume de Canada*.

Le vernis ou ciment au baume de Canada est d'un bon usage ; on le prépare en faisant sécher le baume au feu avec précaution pour dissiper l'essence et le durcir, puis on le fait dissoudre dans l'essence de térébenthine rectifiée

ou dans du chloroforme, de manière à obtenir un mélange sirupeux, qu'on applique autour de la lamelle couvre-objet.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'usage du microscope, qui est un des instruments les plus indispensables pour les recherches de toutes natures ; un examen microscopique bien fait suffit souvent pour trouver le corps du délit en médecine légale et en toxicologie.

§ 2. — Spectroscope.

Lorsqu'on regarde, à l'aide d'un spectroscope, à travers un prisme, une solution de sang artériel très étendue, éclairée par la lumière solaire ou celle d'une lampe, d'un bec de gaz, etc., on a devant les yeux un spectre interrompu par deux larges bandes obscures qui lui donnent l'aspect représenté pl. 24, fig. 3.

Ce fait a été observé par Hoppe-Seyler, professeur à Tübingen et publié en 1862. Il reconnut que le spectre était le même, soit avec le sang pur, étendu d'eau, soit avec la matière colorante extraite des globules rouges et dissoute dans l'eau ; il observa également que, sous l'influence des agents capables de modifier la composition chimique du principe colorant du sang, le spectre se modifiait. Depuis, en 1864, Stockes étudiant les phénomènes d'oxydation et de réduction qui font passer le sang artériel en sang veineux, et *vice versa*, reconnut que la matière colorante des globules participait seule à ces phénomènes et qu'elle donnait, en perdant ou en absorbant de l'oxygène avec facilité, deux spectres différents, correspondant à ces alternatives de réduction et d'oxydation.

L'examen spectroscopique du sang peut rendre des services importants ; à la vérité, des substances de couleur rouge, comme le rouge d'aniline, le carmin, etc., pourraient avoir un spectre rapproché ; mais avec un peu d'attention la méprise n'est pas possible, comme le montrent les figures 6 et 7 de la planche 24.

Il est possible de reconnaître, rien qu'à l'aide du spec-

troscope, le sang et sa matière colorante ; on peut rechercher celle-ci dans les taches ou dans les liquides, et on en comprend les applications à la médecine légale.

Nous donnons un résumé de l'emploi du spectroscope au point de vue spécial qui doit nous occuper. Nous l'empruntons en partie à Victor Fumouze [1].

Les spectroscopes sont des instruments essentiellement

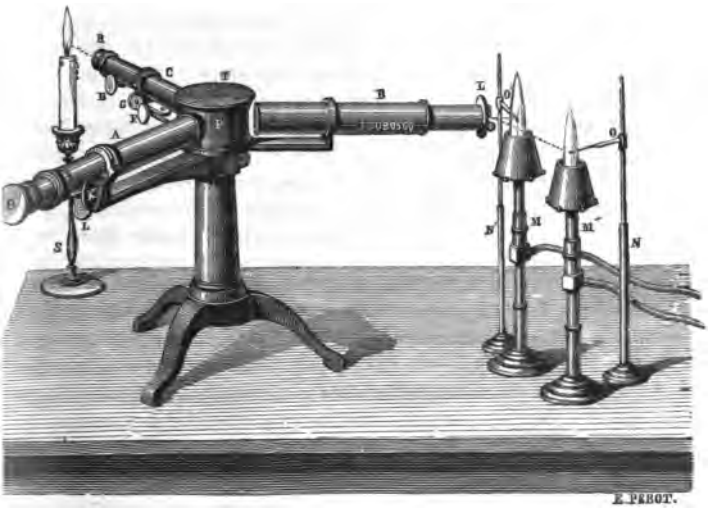


Fig. 48. — Spectroscope.

constitués par un prisme et munis de parties accessoires, en vue de faciliter l'examen du spectre produit par la dispersion des radiations lumineuses à travers ce prisme.

Un coup d'œil d'ensemble jeté sur la figure 48 nous fera reconnaître que le spectroscope contient toutes les dispositions d'une chambre noire. La seule différence essentielle entre le spectroscope et la chambre noire est celle-ci : le spectroscope permet à l'observateur d'examiner *directe-*

1. *Les spectres d'absorption du sang,* par Victor Fumouze, Germer Baillière, 1871. Paris.

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporté la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

On enlève alors le prisme P, et l'on regarde la fente L dans le collimateur B. A l'aide d'une vis qui se trouve au-dessus du collimateur, la fente peut être, à volonté, rapprochée ou éloignée de la lentille. En répétant plusieurs fois ces mouvements, on finit par trouver la position dans laquelle la fente est vue avec la plus grande netteté ; c'est dans cette position qu'elle doit demeurer désormais. Ensuite, avant de remettre en place le prisme P, on fixe un objet très éloigné, à l'aide de la lunette.

Il est indispensable de disposer cette lunette pour la vision des objets éloignés, car les radiations lumineuses dispersées par le prisme P émergent dans une direction à peu près parallèle à l'axe de la lunette, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme les rayons lumineux provenant d'un objet éloigné.

Ceci fait, on remet le prisme P en place. Dans beaucoup de spectroscopes, on ne peut placer ce prisme que dans une seule direction, fixée d'avance par le constructeur. En pareil cas, lorsque le prisme est remis à sa place, il n'y a plus à s'en occuper. Si, au contraire, il repose sur une platine mobile, comme c'est le cas dans notre instrument, on le place au minimum de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

Maintenant, si l'on veut observer le spectre solaire, on recouvre le prisme P avec le manchon T, par-dessus lequel on dispose une pièce d'étoffe noire, de façon à intercepter autour du prisme tous les rayons lumineux autres que ceux qui pénètrent à travers la fente L. Cette fente est disposée pour recevoir la lumière solaire diffusée sur un écran blanc, ou bien on la place dans la direction d'un nuage blanc. Il faut éviter la lumière directe du soleil, qui donne un spectre trop éclatant.

Il ne reste plus alors qu'à faire tourner, à droite ou à gauche, la lunette A jusqu'à ce qu'elle fasse avec le collimateur un angle tel qu'elle se trouve sur le trajet des radiations lumineuses dispersées par le prisme. Une fois cette position déterminée, la lunette y est fixée à l'aide d'une vis de pression. Dans ces conditions, l'observateur, placé en O, a devant les yeux un *spectre solaire* interrompu par les raies de

Frauenhofer A, *a*, B, C, D, E, *b*, F, G, etc. Si l'*angle réfringent* du prisme est à gauche de l'observateur, les couleurs du spectre sont disposées de gauche à droite dans l'ordre suivant : Rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo, violet (pl. 23, fig. 1).

Au lieu d'examiner le spectre solaire, on peut observer le spectre de toute autre source lumineuse, de la flamme M par exemple. Un prisme, disposé pour la réflexion totale, est placé ordinairement devant la fente L de façon à en recouvrir la moitié supérieure ou la moitié inférieure, ce qui permet de recevoir dans cette fente les rayons lumineux d'une seconde flamme et d'observer par conséquent deux spectres différents qui viennent se superposer dans le champ de l'instrument.

On a remarqué depuis longtemps déjà les modifications qu'éprouvent les radiations lumineuses en traversant certains milieux colorés. Mais c'est surtout dans ces dernières années que ces observations ont pris une certaine importance.

Lorsqu'on interpose une substance colorée, transparente, solide ou dissoute, ou liquide, entre une flamme et la fente du spectroscope, le spectre de cette flamme peut être modifié de différentes façons. Tantôt il est recouvert d'une obscurité continue, décroissant du rouge au violet ou du violet au rouge, en même temps que la concentration du liquide ou que l'épaisseur de la couche observée diminue. D'autres fois, le spectre se trouve interrompu en plusieurs régions par de véritables bandes obscures. Ces obscurcissements, sous forme de bandes, sont dus à l'absorption partielle qu'exercent certaines substances colorées sur les radiations du spectre ; aussi les désigne-t-on sous le nom de *bandes d'absorption.* Le spectre ainsi modifié est désigné lui-même sous le nom de *spectre d'absorption.*

On a proposé des vases de toutes formes et un grand nombre d'appareils pour l'étude spectroscopique des liquides colorés et du sang en particulier.

Nous signalerons d'abord l'*hématinomètre* de Hoppe-Seyler; c'est un vase à parois de verre, planes et parallèles, sorte de cuve plate dont les parois sont à une distance de 1 centimètre environ (fig. 49).

Lorsqu'on veut s'en servir, on remplit l'appareil avec une solution de la matière colorante, et on le place tout près de la fente, de manière que les rayons de la source lumineuse traversent perpendiculairement la couche liquide, avant de pénétrer par la fente dans le spectroscope.

Au lieu d'employer des cuves dont les parois soient par-

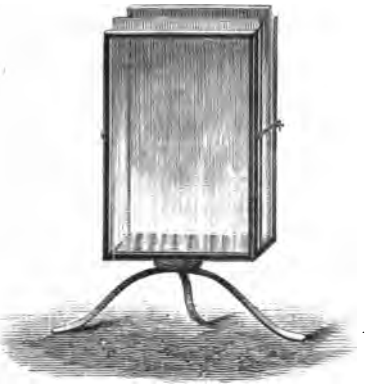


Fig. 49. — Hématinomètre.

tout équidistantes, on peut se servir de prismes creux, ce qui permet d'examiner dans une seule expérience un même liquide sous des couches d'épaisseur différente.

On conçoit que les vases de verre de toute forme puissent être employés avec plus ou moins de succès.

Les liquides colorés, comme le sang, desséchés sur une lame de verre ou imbibés dans une étoffe ou un papier très fin, pourront être examinés en cet état.

Mais, de tous les appareils, le plus simple et le plus commode nous paraît être le tube à essai des laboratoires, surtout lorsqu'il s'agit seulement d'examiner un spectre sans avoir à faire d'évaluation numérique.

Au lieu de fixer simplement le tube sur un support, on l'introduit dans un étui de carton dans lequel il entre à frottement et qui est fixé lui-même sur un support. Deux petites fenêtres percées en face l'une de l'autre, à son

extrémité inférieure, laissent passer la lumière au niveau de la fente L.

Microspectroscopes. — Les premiers observateurs qui firent usage du spectroscope songèrent à le combiner avec le microscope ; Hoppe-Seyler, Valentin, Preyer, se sont occupés de cette application. Mais les observations microspectroscopiques sont d'une exécution assez difficile, et l'on doit à des savants anglais un appareil plus parfait qui consiste en un microscope ordinaire dont l'oculaire est remplacé par un *spectroscope à vision directe.*

On désigne sous le nom de spectroscopes à visions directes des spectroscopes essentiellement constitués par plusieurs prismes de substances différentes accolés les uns aux autres. Chaque prisme ayant un pouvoir réfringent différent, on arrive par leur association à compenser la déviation que chaque prisme en particulier ferait subir aux rayons lumineux, tout en laissant la dispersion se produire.

Hoffmann construit à Paris des spectroscopes à vision directe qui sont d'un usage très commode. Les *microspectroscopes* de M. Prazmowski sont d'un excellent usage et valent les instruments des meilleurs constructeurs anglais.

Supposons qu'il s'agisse d'examiner une goutte de sang au microspectroscope. On commence par observer cette goutte de sang au microscope, avec un grossissement quelconque, d'après le procédé habituel. Quand la goutte de sang donne une image bien nette, on retire l'oculaire et on le remplace par le spectroscope oculaire. On observe alors le spectre représenté par la figure 3 de la planche 23.

Si, au lieu d'une goutte de sang, nous examinons un capillaire de la membrane natatoire d'une grenouille, le même spectre apparaît encore; seulement il est strié de raies transversales obscures.

Ces deux observations vont suffire à nous expliquer la théorie de l'instrument.

Dans le microscope ordinaire, l'œil regarde, à travers l'*oculaire*, l'image réelle, agrandie et renversée d'un objet microscopique, formée par une première lentille convergente, l'*objectif*. Dans le spectroscope ordinaire, ou dans celui à

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

raison d'être lorsqu'on veut observer le spectre d'objets trop petits pour occuper toute la largeur de la fente du spectroscope ordinaire.

Quand il s'agit du sang, le microspectroscope est indispensable dans les cas suivants : 1° lorsque la quantité du sang à examiner est tellement petite qu'elle ne peut être observée au spectroscope ordinaire, cas se présentant souvent en médecine légale; 2° lorsqu'on veut examiner l'action de la lumière sur les globules rouges du sang modifiés ou non par les agents chimiques; 3° lorsqu'on veut observer le spectre du sang sur les capillaires sillonnant les parties transparentes du corps des animaux vivants.

L'examen des liquides au microspectroscope n'exige guère de précautions particulières. Si le liquide coloré est suffisamment concentré, il suffit d'en placer une ou plusieurs gouttes sur un porte-objet plat ou à dépression centrale. Mais, dans le cas où la substance colorée se trouve en très petite quantité dans le liquide, il faut augmenter l'épaisseur de la couche observée. On parvient à ce résultat en examinant le liquide dans des tubes de différentes longueurs, placés verticalement sur la platine du microspectroscope.

§ 3. — Détermination des taches de sang.

Dans plusieurs circonstances, mais surtout après des assassinats, il est de la plus haute importance de déterminer si certaines taches sont produites par du sang humain ou du sang d'animaux, ou d'autres matières ressemblant par leur aspect à des taches de sang.

En effet, on peut en trouver sur des vêtements, sur le parquet, sur les meubles, sur les murs; on en rencontre aussi sur des instruments vulnérants quelconques, sur des matières diverses, telles par exemple que des pièces de monnaie ou des bijoux volés à la victime et sur lesquels le sang aura été projeté, ou bien l'assassin y aura porté ses mains ensanglantées, etc.

Dans tous les cas, les experts pourront éclairer les ma-

gistrats et les jurés, grâce aux procédés perfectionnés de la chimie, de la micrographie et de la spectroscopie.

Les taches de sang peuvent être reconnues par les caractères physiques, par l'examen microscopique aidé de moyens chimiques, enfin par l'emploi du spectroscope.

Le sang est un liquide très complexe, qui renferme un grand nombre de substances, telles que, en particulier, les matières albuminoïdes, les globules, la matière colorante. Les procédés d'analyse reposent sur la constatation de la présence de ces composés ou d'un seul plus important. Cet examen se faisait autrefois uniquement par les procédés chimiques, et l'analyse microscopique n'intervenait que pour étudier la forme et la dimension des globules. Aujourd'hui, l'analyse chimique proprement dite se trouve reléguée au dernier plan, et l'on a recours de préférence au microscope et surtout à l'examen spectroscopique.

Caractères physiques des taches de sang. — *a.* L'aspect des taches varie du tout au tout, suivant qu'elles sont récentes ou anciennes, qu'elles ont ou non subi des lavages, et suivant l'objet sur lequel elles se trouvent.

La teinte est terne et varie du rose au brun sur les objets poreux, comme le bois tendre, les tissus de coton et de fil. Il n'y a d'exceptions que pour les taches en plaques épaisses. Celles qui se rencontrent sur le fer, le cuivre, le bois dur ou vernissé sont brillantes et d'un brun noirâtre; elles sont luisantes sur le feutre, le drap, etc. Olivier (d'Angers), Barruel et Lesueur ont fait voir que de petites taches qui se trouvaient sur un fond brun marron, bleu foncé ou noir, ne devenaient visibles que par une lumière artificielle (bougie, lampe).

Sur le verre, le marbre, le plâtre, les pierres, la terre, les taches de sang conservent leurs caractères; mais, sur certains bois très chargés de tannin, il se forme une combinaison insoluble, il faut gratter avec soin ces taches pour mettre cette combinaison en contact avec l'eau

En somme, l'aspect physique seul est un guide, mais ne présente que rarement des caractères assez nets et assez tranchés, pour pouvoir décider de la question; dans les cas les plus favorables, il faut toujours confirmer son opinion

ou dans du chloroforme, de manière à obtenir un mélange sirupeux, qu'on applique autour de la lamelle couvre-objet.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'usage du microscope, qui est un des instruments les plus indispensables pour les recherches de toutes natures ; un examen microscopique bien fait suffit souvent pour trouver le corps du délit en médecine légale et en toxicologie.

§ 2. — Spectroscope.

Lorsqu'on regarde, à l'aide d'un spectroscope, à travers un prisme, une solution de sang artériel très étendue, éclairée par la lumière solaire ou celle d'une lampe, d'un bec de gaz, etc., on a devant les yeux un spectre interrompu par deux larges bandes obscures qui lui donnent l'aspect représenté pl. 24, fig. 3.

Ce fait a été observé par Hoppe-Seyler, professeur à Tübingen et publié en 1862. Il reconnut que le spectre était le même, soit avec le sang pur, étendu d'eau, soit avec la matière colorante extraite des globules rouges et dissoute dans l'eau ; il observa également que, sous l'influence des agents capables de modifier la composition chimique du principe colorant du sang, le spectre se modifiait. Depuis, en 1864, Stockes étudiant les phénomènes d'oxydation et de réduction qui font passer le sang artériel en sang veineux, et *vice versa*, reconnut que la matière colorante des globules participait seule à ces phénomènes et qu'elle donnait, en perdant ou en absorbant de l'oxygène avec facilité, deux spectres différents, correspondant à ces alternatives de réduction et d'oxydation.

L'examen spectroscopique du sang peut rendre des services importants ; à la vérité, des substances de couleur rouge, comme le rouge d'aniline, le carmin, etc., pourraient avoir un spectre rapproché ; mais avec un peu d'attention la méprise n'est pas possible, comme le montrent les figures 6 et 7 de la planche 24.

Il est possible de reconnaitre, rien qu'à l'aide du spec-

troscope, le sang et sa matière colorante ; on peut rechercher celle-ci dans les taches ou dans les liquides, et on en comprend les applications à la médecine légale.

Nous donnons un résumé de l'emploi du spectroscope au point de vue spécial qui doit nous occuper. Nous l'empruntons en partie à Victor Fumouze [1].

Les spectroscopes sont des instruments essentiellement

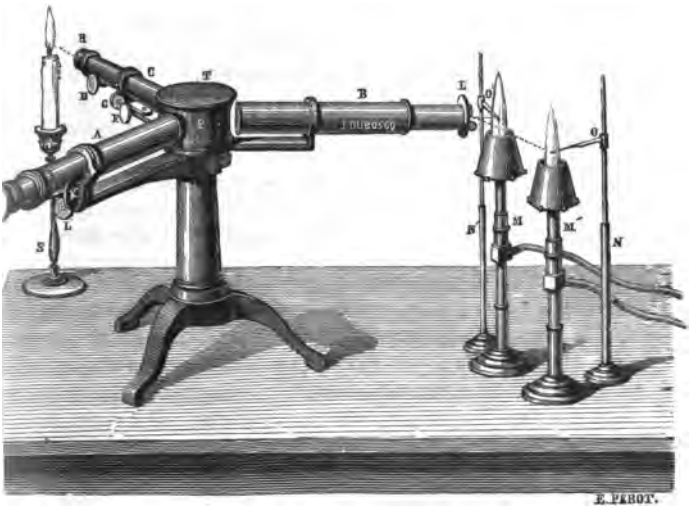


Fig. 48. — Spectroscope.

constitués par un prisme et munis de parties accessoires, en vue de faciliter l'examen du spectre produit par la dispersion des radiations lumineuses à travers ce prisme.

Un coup d'œil d'ensemble jeté sur la figure 48 nous fera reconnaître que le spectroscope contient toutes les dispositions d'une chambre noire. La seule différence essentielle entre le spectroscope et la chambre noire est celle-ci : le spectroscope permet à l'observateur d'examiner *directe-*

1. *Les spectres d'absorption du sang,* par Victor Fumouze, Germer Baillière, 1871. Paris.

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporté la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

On enlève alors le prisme P, et l'on regarde la fente L dans le collimateur B. A l'aide d'une vis qui se trouve au-dessus du collimateur, la fente peut être, à volonté, rapprochée ou éloignée de la lentille. En répétant plusieurs fois ces mouvements, on finit par trouver la position dans laquelle la fente est vue avec la plus grande netteté ; c'est dans cette position qu'elle doit demeurer désormais. Ensuite, avant de remettre en place le prisme P, on fixe un objet très éloigné, à l'aide de la lunette.

Il est indispensable de disposer cette lunette pour la vision des objets éloignés, car les radiations lumineuses dispersées par le prisme P émergent dans une direction à peu près parallèle à l'axe de la lunette, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme les rayons lumineux provenant d'un objet éloigné.

Ceci fait, on remet le prisme P en place. Dans beaucoup de spectroscopes, on ne peut placer ce prisme que dans une seule direction, fixée d'avance par le constructeur. En pareil cas, lorsque le prisme est remis à sa place, il n'y a plus à s'en occuper. Si, au contraire, il repose sur une platine mobile, comme c'est le cas dans notre instrument, on le place au minimum de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

Maintenant, si l'on veut observer le spectre solaire, on recouvre le prisme P avec le manchon T, par-dessus lequel on dispose une pièce d'étoffe noire, de façon à intercepter autour du prisme tous les rayons lumineux autres que ceux qui pénètrent à travers la fente L. Cette fente est disposée pour recevoir la lumière solaire diffusée sur un écran blanc, ou bien on la place dans la direction d'un nuage blanc. Il faut éviter la lumière directe du soleil, qui donne un spectre trop éclatant.

Il ne reste plus alors qu'à faire tourner, à droite ou à gauche, la lunette A jusqu'à ce qu'elle fasse avec le collimateur un angle tel qu'elle se trouve sur le trajet des radiations lumineuses dispersées par le prisme. Une fois cette position déterminée, la lunette y est fixée à l'aide d'une vis de pression. Dans ces conditions, l'observateur, placé en O, a devant les yeux un *spectre solaire* interrompu par les raies de

Les globules sanguins des oiseaux sont elliptiques et présentent un noyau arrondi: ils ont de 12 à 14 μ de longueur sur 6,5 à 8 μ de largeur (fig. 50).

Fig. 50. — Globules du sang d'oiseau.

Ceux des poissons (fig. 51), également elliptiques et à noyau, sont plus volumineux encore; ils ont de 13 à 17 μ de

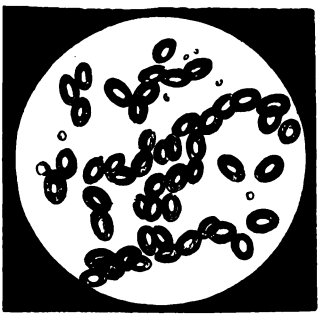


Fig. 51. — Globules du sang de poisson.

longueur. Chez les amphibies et les reptiles, ils offrent les globules les plus gros; ils ont de 15 à 58 μ et des noyaux sphériques ou elliptiques. Les globules de la grenouille ont de 21 à 22 μ de longueur sur 55 de largeur (1/45 sur 1/18).

Le caractère tiré de la forme des globules est plus tranché et plus important que celui des dimensions; ceux des mammifères sont voisins ; les globules de l'homme sont les plus gros généralement, mais très variables cependant. D'après M. Hayem, il y a trois variétés de globules : les grands ont un diamètre moyen de 8 μ 5 (1/117), les moyens 7 μ 5 (1/133), les petits 6 μ 5 (1/153). D'après Roussin, ce n'est que si, par une série de mesures, l'on a obtenu une moyenne de 1/200 (5 μ à 5 μ 5), alors que le globule ne présente aucune déformation, que l'expert peut déclarer que la tache examinée ne parait pas être du sang humain.

b. Il est utile de connaître les caractères du sang chez le nouveau-né pendant les premiers jours de la vie. Au point de vue de leurs dimensions, les globules rouges sont beaucoup plus inégaux que chez l'adulte ; il y en a qui dépassent en grandeur les plus gros du sang d'adulte, tandis qu'un certain nombre sont très petits. Voici, d'après M. Hayem, les mensurations obtenues :

Diamètre moyen des globules nains..	5 μ 5	ou	1/175
— — des petits globules..	6 5	ou	1/153
— — des globules moyens.	7 5	ou	1/133
— — des grands.....	8 5	à	9,5
— — des plus grands.....	10 25		

Ces globules sont mélangés dans des proportions irrégulières, qui, en se modifiant sensiblement d'un jour à l'autre, rendent difficile la détermination de la moyenne générale des dimensions globulaires; d'ailleurs, les globules de l'enfant s'altèrent plus vite et résistent moins à l'action des réactifs.

c. Les globules du sang du fœtus se distinguent de ceux de l'adulte par l'existence d'un noyau. D'après Ch. Robin, ce serait vers le quatrième mois de la vie embryonnaire que le noyau disparaîtrait; d'après Kölliker, cette disparition n'aurait lieu qu'au cinquième mois. Ces globules sont plus voluminenx que ceux de l'adulte ; ils sont plus altérables, et, lorsqu'ils sont extravasés, ils présentent des prolongements sarcodiques. D'après MM. Duval et Lere-

extrémité inférieure, laissent passer la lumière au niveau de la fente L.

Microspectroscopes. — Les premiers observateurs qui firent usage du spectroscope songèrent à le combiner avec le microscope ; Hoppe-Seyler, Valentin, Preyer, se sont occupés de cette application. Mais les observations microspectroscopiques sont d'une exécution assez difficile, et l'on doit à des savants anglais un appareil plus parfait qui consiste en un microscope ordinaire dont l'oculaire est remplacé par un *spectroscope à vision directe.*

On désigne sous le nom de spectroscopes à visions directes des spectroscopes essentiellement constitués par plusieurs prismes de substances différentes accolés les uns aux autres. Chaque prisme ayant un pouvoir réfringent différent, on arrive par leur association à compenser la déviation que chaque prisme en particulier ferait subir aux rayons lumineux, tout en laissant la dispersion se produire.

Hoffmann construit à Paris des spectroscopes à vision directe qui sont d'un usage très commode. Les *microspectroscopes* de M. Prazmowski sont d'un excellent usage et valent les instruments des meilleurs constructeurs anglais.

Supposons qu'il s'agisse d'examiner une goutte de sang au microspectroscope. On commence par observer cette goutte de sang au microscope, avec un grossissement quelconque, d'après le procédé habituel. Quand la goutte de sang donne une image bien nette, on retire l'oculaire et on le remplace par le spectroscope oculaire. On observe alors le spectre représenté par la figure 3 de la planche 23.

Si, au lieu d'une goutte de sang, nous examinons un capillaire de la membrane natatoire d'une grenouille, le même spectre apparait encore; seulement il est strié de raies transversales obscures.

Ces deux observations vont suffire à nous expliquer la théorie de l'instrument.

Dans le microscope ordinaire, l'œil regarde, à travers l'*oculaire*, l'image réelle, agrandie et renversée d'un objet microscopique, formée par une première lentille convergente, l'*objectif*. Dans le spectroscope ordinaire, ou dans celui à

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

On filtre et on laisse reposer. Les matières végétales et animales fraîches conservent leur aspect et leur couleur.

Eau camphrée. Se prépare en laissant dans un flacon rempli d'eau un excès de camphre en poudre et agitant de temps en temps. Ce liquide est employé pour conserver des préparations délicates que la glycérine pourrait altérer.

Chlorure de calcium, ou dissolution de 1 partie de chlorure sec pour 3 parties d'eau distillée. — Ne peut servir pour conserver les préparations qui renferment de l'amidon.

Huile fine des horlogers. — Elle est préférable aux huiles essentielles de citron ou d'anis, qui ont l'inconvénient d'attaquer les vernis employés à clore les préparations. Elle permet de conserver les spores de cryptogames.

Laque de copal et baume de Canada. — Très employés pour conserver les préparations microscopiques.

On a proposé un grand nombre de liquides conservateurs; mais la glycérine suffit dans la plupart des cas. Cependant elle ne convient pas pour conserver les globules sanguins. Dans ce cas, on peut faire usage de la solution suivante :

Sublimé corrosif.....	1 p.
Chlorure de sodium.....	2 p.
Eau.....	200 p.

Ce liquide connu sous le nom de *Pacini* est excellent, car il gagne en vieillissant.

On peut encore employer pour beaucoup de préparations un mélange de solution aqueuse de gélatine faite à chaud et de glycérine, à parties égales. Pour s'en servir, on dépose une goutte sur un porte-objet, on y plonge la petite coupe et on la recouvre immédiatement d'une lamelle.

Par le refroidissement, la préparation devient solide et peut être conservée quelque temps (Legros).

Conservation des préparations. — Si l'objet que l'on veut conserver est mince on dépose sur le porte-objet une goutte du liquide conservateur, et avec une aiguille plate on sou-

aussi une solution d'iodure de potassium. Une tache récente se dissout plus rapidement; il faudrait seize minutes pour des taches faites depuis un à deux jours; trois à quatre heures pour une tache de quatre à six mois et huit heures pour une tache d'un an. Aucune de ces réactions ne possède un degré de certitude suffisant pour qu'on puisse les appliquer en médecine légale.

Recherche du sang basée sur les caractères de l'hémoglobine. — l'*hémoglobine* ou *hématocristalline* constitue la matière colorante du globule sanguin; suivant qu'elle est obtenue avec le sang d'espèces animales différentes elle présente des variétés de forme cristalline; celle du sang humain cristallise en prismes; l'écureuil en donne sous forme de plaque hexaédrique, et le cochon d'Inde en tétraèdres.

L'*hémoglobine* se décompose très facilement et se transforme en *hématine* et en globuline; l'*hématine* se présente

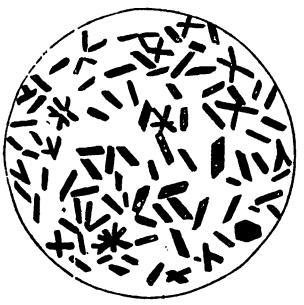


Fig. 55. — Hémine ou chlorhydrate d'hématine.

sous forme de granulations d'un rouge foncé presque noir, insolubles dans l'eau, la glycérine, l'alcool, l'éther, les alcalis et ses acides acétique, azotique, chlorhydrique. L'acide sulfurique les dissout en colorant en rouge jaunâtre le réactif et le tissu examiné; au bout de quelques heures, la coloration disparaît en passant au violet bleuâtre, puis verdâtre plus ou moins foncé (Ch. Robin).

Ces réactions seraient insuffisantes pour caractériser l'*hématine;* aussi a-t-on recours à une manipulation qui permet

ou dans du chloroforme, de manière à obtenir un mélange sirupeux, qu'on applique autour de la lamelle couvre-objet.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'usage du microscope, qui est un des instruments les plus indispensables pour les recherches de toutes natures ; un examen microscopique bien fait suffit souvent pour trouver le corps du délit en médecine légale et en toxicologie.

§ 2. — Spectroscope.

Lorsqu'on regarde, à l'aide d'un spectroscope, à travers un prisme, une solution de sang artériel très étendue, éclairée par la lumière solaire ou celle d'une lampe, d'un bec de gaz, etc., on a devant les yeux un spectre interrompu par deux larges bandes obscures qui lui donnent l'aspect représenté pl. 24, fig. 3.

Ce fait a été observé par Hoppe-Seyler, professeur à Tübingen et publié en 1862. Il reconnut que le spectre était le même, soit avec le sang pur, étendu d'eau, soit avec la matière colorante extraite des globules rouges et dissoute dans l'eau ; il observa également que, sous l'influence des agents capables de modifier la composition chimique du principe colorant du sang, le spectre se modifiait. Depuis, en 1864, Stockes étudiant les phénomènes d'oxydation et de réduction qui font passer le sang artériel en sang veineux, et *vice versa*, reconnut que la matière colorante des globules participait seule à ces phénomènes et qu'elle donnait, en perdant ou en absorbant de l'oxygène avec facilité, deux spectres différents, correspondant à ces alternatives de réduction et d'oxydation.

L'examen spectroscopique du sang peut rendre des services importants ; à la vérité, des substances de couleur rouge, comme le rouge d'aniline, le carmin, etc., pourraient avoir un spectre rapproché ; mais avec un peu d'attention la méprise n'est pas possible, comme le montrent les figures 6 et 7 de la planche 24.

Il est possible de reconnaître, rien qu'à l'aide du spec-

rieure ; si alors on souffle avec retenue par la partie large du tube, on chasse une goutte de liquide coloré par l'extrémité effilée, et on la fait tomber sur une lame porte-objet. On ajoute une goutte de solution de chlorure de sodium à 1/1000, et on évapore doucement, presque à siccité, mais en veillant à ne pas coaguler l'albumine, ce qui pourrait entraver la formation des cristaux. On recouvre la matière restée sur le porte-objet avec une lamelle couvre-objet, et on fait arriver par capillarité, entre les deux lames, une goutte d'acide acétique cristallisable ; on chauffe encore avec précaution et on regarde au microscope.

Si l'on ne voit pas de cristaux, il faut répéter le traite-

Fig. 56. — Hémine de sang frais.

Fig. 57. — Hémine de sang ancien.

ment par l'acide acétique une ou deux fois s'il est nécessaire, et, s'il y a du sang, les cristaux caractéristiques finissent par apparaître (fig. 56 et 57).

Pour que la réaction réussisse, il faut certaines conditions : éviter d'employer un excès de chlorure de sodium et faire usage d'acide acétique réellement cristallisable ; l'acide dilué pourrait faire échouer l'opération ; c'est pour ce motif qu'on fait évaporer d'abord, pour chasser l'eau.

Lorsque le sang a été coagulé, il faut immédiatement traiter la tache par l'acide acétique et la chaleur, pour dissoudre la matière albuminoïde.

Les cristaux une fois obtenus, on les déterminera par leur forme et leurs principales réactions.

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporté la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

colorantes, avec des excréments, de l'urine desséchée, etc.

Si le tissu où se trouve la tache est bien teint, la macération à l'eau n'enlèvera que la matière colorante du sang ; mais, si l'on traitait ces étoffes par des solutions acides ou alcalines, elles donneraient des liquides colorés qui entraveraient la recherche de l'hématine.

Ainsi, des tissus teints à l'indigo, traités par l'acide acétique, donnent également des cristaux ; mais ils sont alors colorés en bleu, et leur forme est tout à fait différente.

Le mélange de sang, de mucus, d'excréments et d'urine desséchée, présente plus de difficultés ; cependant il n'est pas impossible d'obtenir des cristaux, même avec du sang manifestement putréfié.

La *recherche du sang sur le fer*, c'est-à-dire principalement sur les armes qui ont servi à commettre l'homicide, se présente souvent.

Si l'arme est rouillée, la distinction à la vue est bien difficile ; on croyait jadis qu'il suffisait de chauffer le grattage de la tache avec de la potasse et de constater le dégagement d'ammoniaque provenant de la matière azotée du sang. Ce procédé a perdu toute sa valeur depuis que l'on a constaté que la rouille renferme toujours une certaine quantité d'ammoniaque enlevée à l'atmosphère.

Le procédé de Rose, basé sur la production de ferrocyanure en chauffant la matière suspecte avec du potassium, est d'une exécution trop délicate.

L'hématine forme parfois avec l'oxyde de fer une combinaison insoluble à laquelle l'eau ne peut rien enlever ; il faut alors faire bouillir les parties détachées avec une solution étendue de soude et filtrer pour séparer l'oxyde ferrique insoluble ; le liquide filtré, étant concentré à 40°, sera dichroïque, précipitera par l'acide azotique comme les solutions d'albuminoïdes et pourra donner au spectroscope la raie de l'hématine alcaline (pl. 23, 7).

Le sang au spectroscope. — La matière colorante du sang rouge est l'*hémaglobine* (hématoglobuline, hématocristalline) ; cette substance est facilement décomposable et donne comme produit de l'hématine (hématosine), matière colorante tout à fait distincte.

L'hémoglobine cristallise ; l'hématine est amorphe, mais peut fournir des cristaux de son chlorhydrate (hémine), comme nous venons de l'exposer plus haut.

Le moyen le plus direct pour la recherche de l'hémoglobine, de même que pour celle de l'hématine, consiste dans l'emploi du spectroscope.

Les taches, ou les petites masses sèches enlevées par raclage sur le bois, les métaux ou la pierre, sont mises en digestion avec de l'eau distillée, qu'on additionne de quelques gouttes d'ammoniaque; lorsqu'elles ne cèdent plus rien au liquide, on filtre la solution si c'est nécessaire, on la verse dans l'hématinomètre (fig. 49), et l'on cherche à voir au spectroscope les deux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine (pl. 23, 2, 3). Si les raies se montrent, la question est résolue affirmativement; mais, si on ne les observe pas, on exécute le même essai en employant une couche plus épaisse de liquide, et pour cela on met la solution dans un tube à essai que l'on place devant la fente du spectroscope. Au lieu d'un tube à essai, on peut aussi se servir d'un flacon à faces planes et parallèles ; une solution concentrée de sang ne laisserait passer que de la lumière rouge; la partie comprise entre C et D paraît en partie, mais le reste du spectre est sombre (pl. 23, 2). Si l'on ajoute de l'eau, la teinte devient plus claire, et l'on voit apparaître les autres couleurs du spectre ; en même temps on observe entre les raies D et E deux bandes noires séparées par un intervalle lumineux (pl. 23, 3, 5). Une dilution trop forte fait disparaître les bandes, mais on peut les voir encore nettement avec une solution à 1/10000 d'hémoglobine examinée sous une épaisseur de 1 centimètre.

Enfin, si l'on a affaire à une solution plus étendue encore, on emploie une disposition telle que le liquide soit sous une grande épaisseur traversé par le rayon lumineux ; pour cela, on se sert de petits tubes fermés aux deux bouts par des obturateurs de verre, comme des tubes de Biot; on les place horizontalement devant la fente du spectroscope.

L'hémoglobine possède un autre caractère que l'on doit

toujours chercher à constater ; sous l'influence des agents réducteurs, tels que l'acide carbonique, le sulfure ammonique, le sulfate ferreux, les deux bandes disparaissent pour faire place à une bande unique située entre les deux précédentes, mais qui ne présente pas de bords aussi nets que les raies primitives ; on la nomme bande de *Stockes* (pl. 23, 4).

Si tous les essais pour voir les spectres de l'hémoglobine ont été infructueux, il faut rechercher l'hématine.

En effet des taches de sang anciennes, exposées longtemps à l'air, ne donnent plus d'une manière nette les deux bandes ; on voit souvent, au lieu de deux bandes, une bande unique, ou deux bandes de même largeur, mais qui se trouvent un peu déplacées vers la droite ; c'est le spectre de l'hématine réduite.

La solution alcaline des taches de sang décomposé donne un spectre qui présente une bande large et diffuse, occupant la plus grande partie de l'espace entre C et D et dépassant à droite la raie D (Pl. 23, 7).

Si à la solution ammoniacale des taches de sang, on ajoute de l'acide acétique cristallisable jusqu'à réaction acide, puis qu'on l'agite avec son volume d'éther, on obtient par repos une liqueur rouge brun caractéristique.

Cette solution éthérée, observée au spectroscope, donne le spectre de l'hématine en solution acide (pl. 23, 6), qui présente une bande obscure, assez intense, en travers de la raie C, bien limitée, dans le rouge.

Sous l'influence des agents réducteurs, l'hématine subit une modification, mais il faut pour cela qu'elle soit en solution alcaline ; on voit alors deux bandes obscures, l'une à peu près au milieu de l'espace DE, l'autre plus étroite coupée par la raie E.

L'hématine réduite, agitée au contact de l'air, ne reproduit pas le spectre primitif, tandis qu'il en est tout autrement de l'hémoglobine réduite, qui repasse à l'état de sang oxygéné (oxyhémoglobine) quand on agite à l'air du sang réduit (pl. 23, 5).

En médecine légale, on peut vouloir examiner le sang d'un asphyxié par tel ou tel gaz ; il est nécessaire de sous-

traire ce sang au contact de l'air. On peut employer pour cela simplement une seringue en verre, faisant bien le vide.

Si l'asphyxie est due à l'*acide carbonique*, on observera le spectre de l'hémoglobine réduite (pl. 23, 4).

Dans le cas d'asphyxie par l'*oxyde de carbone*, le sang est plus foncé et donne un spectre qui se rapproche beaucoup de celui de l'hémoglobine, mais on aperçoit une différence dans la position des raies ; celles données par l'oxyde de carbone sont déviées vers la droite (pl. 24, 2). Ce qui distingue mieux ce spectre, c'est que les agents réducteurs ne le modifient pas comme ils font du sang oxygéné.

L'*acide sulfhydrique* (hydrogène sulfuré) exerce une action particulière sur l'hémoglobine et donne un spectre spécial, constitué par trois bandes, l'une entre C et D et les deux autres entre D et E (pl. 24, 3).

L'*acide cyanhydrique* (prussique) se combine à l'hémoglobine et à l'hématine ; on peut avoir deux spectres différents, le premier qui se distingue peu de celui de l'oxyhémoglobine ; le second au contraire présente une seule bande obscure, large et diffuse, occupant l'espace DE et semblable à la bande de l'hémoglobine réduite (pl. 24, 4). Ce qui est remarquable, c'est que la solution, traitée par un agent réducteur, donne un nouveau spectre caractérisé par deux bandes d'absorption entre D et C.

Dans les épanchements sanguins, il se forme une matière colorante, l'*hématoïdine*, identique avec une des matières colorantes de la bile, la *bilirubine*.

La bilirubine et les pigments biliaires ont des spectres particuliers.

Du sang qui s'est trouvé mélangé à de la bile a été décomposé ; les globules sont détruits, et l'hémoglobine mise en liberté ne tarde pas à se décomposer. Le spectre de la bile présente de grandes différences avec ceux du sang oxygéné ou réduit et de l'hématine.

Lorsque la bile a été exposée plusieurs jours à l'air, sa solution acide donne un spectre représenté pl. 24, 5 ; on peut voir quatre bandes de gauche à droite, la première sur C, s'étendant entre C et D, la seconde entre C et D, la

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

raison d'être lorsqu'on veut observer le spectre d'objets trop petits pour occuper toute la largeur de la fente du spectroscope ordinaire.

Quand il s'agit du sang, le microspectroscope est indispensable dans les cas suivants : 1° lorsque la quantité du sang à examiner est tellement petite qu'elle ne peut être observée au spectroscope ordinaire, cas se présentant souvent en médecine légale; 2° lorsqu'on veut examiner l'action de la lumière sur les globules rouges du sang modifiés ou non par les agents chimiques; 3° lorsqu'on veut observer le spectre du sang sur les capillaires sillonnant les parties transparentes du corps des animaux vivants.

L'examen des liquides au microspectroscope n'exige guère de précautions particulières. Si le liquide coloré est suffisamment concentré, il suffit d'en placer une ou plusieurs gouttes sur un porte-objet plat ou à dépression centrale. Mais, dans le cas où la substance colorée se trouve en très petite quantité dans le liquide, il faut augmenter l'épaisseur de la couche observée. On parvient à ce résultat en examinant le liquide dans des tubes de différentes longueurs, placés verticalement sur la platine du microspectroscope.

§ 3. — Détermination des taches de sang.

Dans plusieurs circonstances, mais surtout après des assassinats, il est de la plus haute importance de déterminer si certaines taches sont produites par du sang humain ou du sang d'animaux, ou d'autres matières ressemblant par leur aspect à des taches de sang.

En effet, on peut en trouver sur des vêtements, sur le parquet, sur les meubles, sur les murs; on en rencontre aussi sur des instruments vulnérants quelconques, sur des matières diverses, telles par exemple que des pièces de monnaie ou des bijoux volés à la victime et sur lesquels le sang aura été projeté, ou bien l'assassin y aura porté ses mains ensanglantées, etc.

Dans tous les cas, les experts pourront éclairer les ma-

amniotique seul ou mélangé à du sang; leur détermination est assez délicate.

Le liquide amniotique, très fluide, est d'une couleur citrique ou légèrement verdâtre; d'après Robin, il abandonne

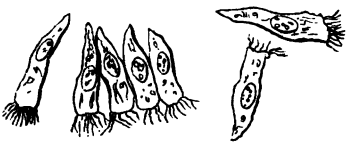


Fig. 58. — Cellules vibratiles.

parfois des cellules épithéliales cutanées; il contient des leucocytes; on y trouve également des noyaux de cellules épidermiques fœtales, hypertrophiés.

Les taches produites par le liquide amniotique ont une coloration variable, en général d'un gris jaunâtre et bordées par un liseré grisâtre très marqué; leur dimension est très considérable; elles empèsent le linge, mais elles ne

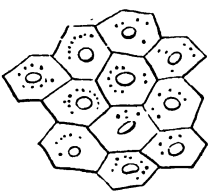


Fig. 59 — Épithélium d'un embryon de 2 mois.

forment pas croûte à sa surface. Si l'on examine au microscope l'eau dans laquelle on a fait macérer ces taches, on voit parfois des cellules épithéliales (fig. 59) pavimenteuses présentant un noyau fréquemment granuleux et des poils de duvet provenant du fœtus (Robin et Tardieu).

Le liquide amniotique seul est difficile à déterminer; mais il est rare qu'il ne contienne pas des éléments étrangers qui permettent de remonter à l'origine des taches, tels que du sang et des produits de la sécrétion vaginale.

L'acide acétique précipite le liquide amniotique; l'acide

azotique y révèle la présence de l'albumine; il a en outre une odeur spéciale, bien connue des accoucheurs et qui rappelle celle du sperme.

Taches de matières fécales. — Elles sont irrégulières, à contours mal dessinés, brunâtres, croûteuses et rendant le tissu un peu raide. Pour les examiner et en déterminer la nature, on découpe en lanière l'étoffe qui les porte, et on les mouille avec de l'eau distillée que l'on fait arriver par imbibition; quand la tache est ramollie, on la racle avec un instrument propre et on place une petite partie de ce qu'on a enlevé sur un porte-objet, pour l'examen microscopique, qui doit se faire avec un très fort grossissement.

Voici, d'après Robin, les éléments que l'on rencontre généralement : 1° un nombre considérable de fines granulations moléculaires, les unes grisâtres, azotées, solubles dans l'acide azotique, les autres jaunâtres, réfractant la lumière à la manière des corps gras, et d'autres enfin irrégulières, plus grosses et de nature indéterminée; 2° des gouttes graisseuses généralement peu abondantes; 3° des aiguilles jaunâtres de nature graisseuse, qui sont des fragments de cristaux de stéarine, de margarine, d'acides stéarique et margarique, ou des stéarates et margarates; 4° des granulations de matière colorante de la bile, d'autant plus que les matières fécales sont plus colorées; l'acide azotique n'agit pas sur ces granulations biliaires avec netteté : la réaction est fugitive; cependant la teinte rougeâtre apparaît au bout d'un temps variable ; 5° on trouve fréquemment des débris de tissu musculaire; 6° on y voit souvent des cellules végétales et des débris entiers de végétaux. On peut également trouver des spores de champignons, dont les caractères peuvent servir à diagnostiquer un cas d'empoisonnement par une espèce toxique.

Il peut se rencontrer des grains d'amidon, et des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, qui sont un élément habituel des matières fécales de l'homme, surtout celles rejetées pendant la diarrhée.

L'oxalate de chaux, la silice, etc., y sont accidentels, de même que des œufs de vers intestinaux.

Taches de méconium. — Elles ont une couleur brune ou

brun verdâtre, très adhérentes, se gonflant beaucoup dans l'eau. Détachées par raclage, elles présentent une masse muqueuse, incolore, parsemée de granules grisâtres et de granules graisseux; des cellules prismatiques d'épithélium de l'intestin, teintées légèrement en jaune verdâtre; des cristaux lamelleux, minces, transparents, rhomboïdes, de cholestérine, mais n'existant pas toujours (fig. 60).

Les éléments qui le caractérisent surtout, ce sont des

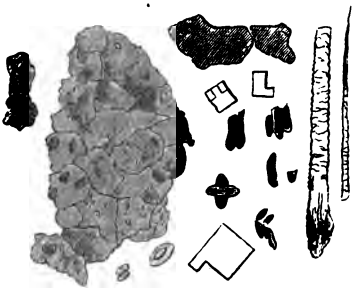


Fig. 60. — Méconium.

grains de matière colorante verte de la bile, polyédriques ou arrondis; leur diamètre est très variable : la plupart ont ont de 10 à 20 millièmes de millimètre. L'acide azotique produit sur ces grains la série des colorations que l'on observe avec la bile; mais la coloration violette est la seule nettement visible au microscope.

Lorsque les enfants ont tété, les globules de biliverdine sont devenues rares, et la réaction caractéristique ci-dessus peut faire défaut. Cependant on trouve encore la cholestérine en cristaux.

Taches de matière cérébrale. — Lorsque le crâne a été ouvert par un choc violent, la matière cérébrale a été projetée dans divers sens, et elle peut s'être desséchée. Des fragments peuvent rester adhérents soit à l'objet qui a servi à briser la boîte crânienne, tel qu'arme contondante, bâton, pierre, etc., soit sur des vêtements, soit sur des meubles, sur le sol, etc.

Dans ces différentes circonstances, l'expert peut être

appelé à déterminer si c'est bien de la matière cérébrale que l'on a sous les yeux; on invoque pour cela les caractères chimiques et microscopiques.

a. **Caractères chimiques.** — Les taches de matière cérébrale sont, en général, d'un gris jaunâtre ou brunâtre, quelquefois rouge sale. Avec l'eau distillée froide, elles se gonflent, prennent une teinte blanchâtre, et leur surface devient mollasse et comme savonneuse.

Ces taches ainsi humectées, étant mises en contact avec l'acide sulfurique concentré, se dissolvent, et le liquide prend une *couleur violette*, qui persiste sans que le mélange charbonne.

Si on les met en contact avec l'acide chlorhydrique concentré et pur, la matière ne se dissout pas, la liqueur ne se colore pas de suite; au bout de quatre à cinq jours, à l'air, elle acquière une teinte gris sale tirant légèrement sur le violet, teinte qu'Orfila comparait à celle du vin de Malaga. Vers le douzième jour, une partie de la matière est encore indissoute et ressemble au cerveau humide; quant à la liqueur, elle est trouble et d'un gris rougeâtre sale; jamais ce mélange de matière cérébrale et d'acide chlorhydrique ne devient bleu, comme cela a lieu pour l'albumine.

Le *blanc d'œuf* et certains *fromages mous* donnent avec ces acides des résultats analogues; cependant la distinction est facile.

L'albumine est dissoute et colorée, comme la matière cérébrale, par l'acide sulfurique; mais elle se dissout également dans l'acide chlorhydrique, en donnant la même coloration, passant au bleu.

Le fromage blanc est également coloré par l'acide sulfurique; mais ce fromage, desséché, mis dans l'acide chlorhydrique, colore presque instantanément le liquide en rose, puis en violet et enfin en gris ardoisé.

On peut ajouter que l'eau précipite abondamment en blanc la solution sulfurique de matière cérébrale et immédiatement, tandis que la solution de caséum n'est précipitée que légèrement et au bout d'un certain temps.

Le *chlorure de nickel* produit avec la solution de matière

dans cette sorte de godet. Dans tous les cas, il ne faut pas trop prolonger le contact avec l'eau, pour éviter la formation de rouille.

Caractères chimiques et microscopiques des taches de sang. — *a.* Le *sérum* du sang contient 70/1000 d'albumine en solution ; son caillot, 130/1000 d'autres matières albuminoïdes, la fibrine et les globules sanguins. La fibrine est insoluble dans l'eau distillée froide, mais le globule est enlevé; il s'ensuit que l'eau où l'on fait macérer une tache de sang se colorera en rouge plus ou moins intense, tandis que la fibrine restera sur l'endroit taché sous forme de petits filaments, que l'on pourra parfois enlever avec une aiguille et examiner au microscope.

Les eaux de lavage, si elles renferment une matière albuminoïde, se coagulent quand on les chauffe vers 70 à 80°, mais la précipitation n'est complète qu'à 100°, lorsque les solutions sont très étendues. Le coagulum est gris ; redissous dans la potasse, il fournit un liquide dichroïque, vert par transmission et rouge par réflexion.

On peut encore démontrer la présence d'une matière albuminoïde par l'acide azotique et par l'azotite acide de mercure ; l'albumine et la fibrine se colorent en rouge ou rose.

Ce caractère est sans doute précieux, s'il est obtenu avec une tache ressemblant à du sang, mais il ne peut donner de certitude, car il se produit également avec du blanc d'œuf, du lait, de l'eau de farine, du pus, etc.

b. Le *globule sanguin* doit sa coloration à une substance qui renferme [illegible] 55 pour 1000 de fer, à un état de combinaison mal [illegible] cette matière est azotée, de sorte qu'on s[illegible] de démontrer [illegible] la matière colorante sus[illegible] et de l'azotite.

Pour [illegible]

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporte la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

On enlève alors le prisme P, et l'on regarde la fente L dans le collimateur B. A l'aide d'une vis qui se trouve au-dessus du collimateur, la fente peut être, à volonté, rapprochée ou éloignée de la lentille. En répétant plusieurs fois ces mouvements, on finit par trouver la position dans laquelle la fente est vue avec la plus grande netteté ; c'est dans cette position qu'elle doit demeurer désormais. Ensuite, avant de remettre en place le prisme P, on fixe un objet très éloigné, à l'aide de la lunette.

Il est indispensable de disposer cette lunette pour la vision des objets éloignés, car les radiations lumineuses dispersées par le prisme P émergent dans une direction à peu près parallèle à l'axe de la lunette, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme les rayons lumineux provenant d'un objet éloigné.

Ceci fait, on remet le prisme P en place. Dans beaucoup de spectroscopes, on ne peut placer ce prisme que dans une seule direction, fixée d'avance par le constructeur. En pareil cas, lorsque le prisme est remis à sa place, il n'y a plus à s'en occuper. Si, au contraire, il repose sur une platine mobile, comme c'est le cas dans notre instrument, on le place au minimum de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

Maintenant, si l'on veut observer le spectre solaire, on recouvre le prisme P avec le manchon T, par-dessus lequel on dispose une pièce d'étoffe noire, de façon à intercepter autour du prisme tous les rayons lumineux autres que ceux qui pénètrent à travers la fente L. Cette fente est disposée pour recevoir la lumière solaire diffusée sur un écran blanc, ou bien on la place dans la direction d'un nuage blanc. Il faut éviter la lumière directe du soleil, qui donne un spectre trop éclatant.

Il ne reste plus alors qu'à faire tourner, à droite ou à gauche, la lunette A jusqu'à ce qu'elle fasse avec le collimateur un angle tel qu'elle se trouve sur le trajet des radiations lumineuses dispersées par le prisme. Une fois cette position déterminée, la lunette y est fixée à l'aide d'une vis de pression. Dans ces conditions, l'observateur, placé en O, a devant les yeux un *spectre solaire* interrompu par les raies de

Frauenhofer A, *a*, B, C, D, E, *b*, F, G, etc. Si l'*angle réfringent* du prisme est à gauche de l'observateur, les couleurs du spectre sont disposées de gauche à droite dans l'ordre suivant : Rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo, violet (pl. 23, fig. 1).

Au lieu d'examiner le spectre solaire, on peut observer le spectre de toute autre source lumineuse, de la flamme M par exemple. Un prisme, disposé pour la réflexion totale, est placé ordinairement devant la fente L de façon à en recouvrir la moitié supérieure ou la moitié inférieure, ce qui permet de recevoir dans cette fente les rayons lumineux d'une seconde flamme et d'observer par conséquent deux spectres différents qui viennent se superposer dans le champ de l'instrument.

On a remarqué depuis longtemps déjà les modifications qu'éprouvent les radiations lumineuses en traversant certains milieux colorés. Mais c'est surtout dans ces dernières années que ces observations ont pris une certaine importance.

Lorsqu'on interpose une substance colorée, transparente, solide ou dissoute, ou liquide, entre une flamme et la fente du spectroscope, le spectre de cette flamme peut être modifié de différentes façons. Tantôt il est recouvert d'une obscurité continue, décroissant du rouge au violet ou du violet au rouge, en même temps que la concentration du liquide ou que l'épaisseur de la couche observée diminue. D'autres fois, le spectre se trouve interrompu en plusieurs régions par de véritables bandes obscures. Ces obscurcissements, sous forme de bandes, sont dus à l'absorption partielle qu'exercent certaines substances colorées sur les radiations du spectre ; aussi les désigne-t-on sous le nom de *bandes d'absorption*. Le spectre ainsi modifié est désigné lui-même sous le nom de *spectre d'absorption*.

On a proposé des vases de toutes formes et un grand nombre d'appareils pour l'étude spectroscopique des liquides colorés et du sang en particulier.

Nous signalerons d'abord l'*hématinomètre* de Hoppe-Seyler; c'est un vase à parois de verre, planes et parallèles, sorte de cuve plate dont les parois sont à une distance de 1 centimètre environ (fig. 49).

Lorsqu'on veut s'en servir, on remplit l'appareil avec une solution de la matière colorante, et on le place tout près de la fente, de manière que les rayons de la source lumineuse traversent perpendiculairement la couche liquide, avant de pénétrer par la fente dans le spectroscope.

Au lieu d'employer des cuves dont les parois soient par-

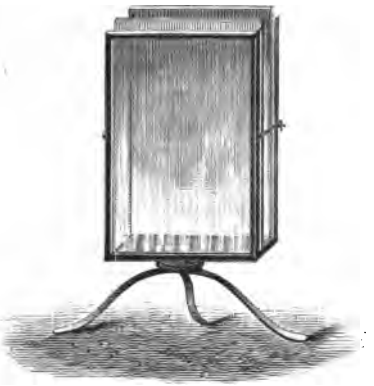


Fig. 49. — Hématinomètre.

tout équidistantes, on peut se servir de prismes creux, ce qui permet d'examiner dans une seule expérience un même liquide sous des couches d'épaisseur différente.

On conçoit que les vases de verre de toute forme puissent être employés avec plus ou moins de succès.

Les liquides colorés, comme le sang, desséchés sur une lame de verre ou imbibés dans une étoffe ou un papier très fin, pourront être examinés en cet état.

Mais, de tous les appareils, le plus simple et le plus commode nous paraît être le tube à essai des laboratoires, surtout lorsqu'il s'agit seulement d'examiner un spectre sans avoir à faire d'évaluation numérique.

Au lieu de fixer simplement le tube sur un support, on l'introduit dans un étui de carton dans lequel il entre à frottement et qui est fixé lui-même sur un support. Deux petites fenêtres percées en face l'une de l'autre, à son

extrémité inférieure, laissent passer la lumière au niveau de la fente L.

Microspectroscopes. — Les premiers observateurs qui firent usage du spectroscope songèrent à le combiner avec le microscope ; Hoppe-Seyler, Valentin, Preyer, se sont occupés de cette application. Mais les observations microspectroscopiques sont d'une exécution assez difficile, et l'on doit à des savants anglais un appareil plus parfait qui consiste en un microscope ordinaire dont l'oculaire est remplacé par un *spectroscope à vision directe.*

On désigne sous le nom de spectroscopes à visions directes des spectroscopes essentiellement constitués par plusieurs prismes de substances différentes accolés les uns aux autres. Chaque prisme ayant un pouvoir réfringent différent, on arrive par leur association à compenser la déviation que chaque prisme en particulier ferait subir aux rayons lumineux, tout en laissant la dispersion se produire.

Hoffmann construit à Paris des spectroscopes à vision directe qui sont d'un usage très commode. Les *microspectroscopes* de M. Prazmowski sont d'un excellent usage et valent les instruments des meilleurs constructeurs anglais.

Supposons qu'il s'agisse d'examiner une goutte de sang au microspectroscope. On commence par observer cette goutte de sang au microscope, avec un grossissement quelconque, d'après le procédé habituel. Quand la goutte de sang donne une image bien nette, on retire l'oculaire et on le remplace par le spectroscope oculaire. On observe alors le spectre représenté par la figure 3 de la planche 23.

Si, au lieu d'une goutte de sang, nous examinons un capillaire de la membrane natatoire d'une grenouille, le même spectre apparaît encore; seulement il est strié de raies transversales obscures.

Ces deux observations vont suffire à nous expliquer la théorie de l'instrument.

Dans le microscope ordinaire, l'œil regarde, à travers l'*oculaire*, l'image réelle, agrandie et renversée d'un objet microscopique, formée par une première lentille convergente, l'*objectif*. Dans le spectroscope ordinaire, ou dans celui à

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

qui pourraient être confondues, à première vue, avec du sperme; il est de la plus haute importance d'être parfaitement fixé sur les caractères différentiels de ces humeurs.

Mucus vaginal. — Le plus souvent, les taches soumises à l'expertise proviennent de sperme mélangé à du mucus vaginal; mais elles peuvent être formées exclusivement par ce mucus.

Ces taches mixtes sont grisâtres, empesées et circonscrites comme les taches spermatiques; l'eau qui provient de leur macération tient en suspension des animalcules, des monades prostatiques et de petites écailles roussâtres, de forme irrégulière, souvent ovalaires, qui ne sont que du

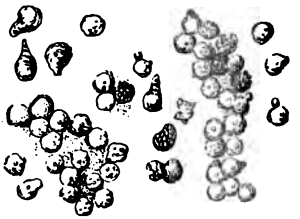


Fig. 65. — Leucocytes.

mucus vaginal. Si les taches sont formées par le mucus vaginal seul, elles sont jaunâtres ou roussâtres; le tissu est moins empesé, mais seulement gonflé et un peu raide.

Pour les examiner au microscope, on opère comme pour les taches de sperme; on les trouve composées d'une masse amorphe de mucus gonflé, parsemée de granulations moléculaires accompagnées de cellules épithéliales pavimenteuses à noyau; on y voit aussi des leucocytes qui se rencontrent dans presque toutes les humeurs de l'économie (fig. 65).

Taches d'écoulement vaginal leucorrhéique. — Elles sont jaune verdâtre; elles empèsent les tissus; l'eau les enlève, et le liquide fournit par la chaleur un coagulum albumineux abondant et un enduit opaque; la liqueur filtrée précipite par l'acide azotique, le chlorure mercurique, les acétates de plomb et par l'alcool.

Au microscope, on trouve les mêmes éléments que précédemment, mais plus de cellules épithéliales que de leucocytes.

Taches d'écoulement blennorrhagique. — Elles sont jaunes, surtout par la chaleur; le liquide obtenu par action de l'eau se coagule en le chauffant et donne sur le verre un enduit opaque; la liqueur précipite par l'acide azotique, l'alcool, le tannin, les acétates de plomb, le sublimé. Ces taches ne renferment que du mucus, des leucocytes et des cellules épithéliales pavimenteuses.

Taches de mucus nasal. — D'un jaune plus ou moins foncé, elles se décolorent par l'eau; le liquide évaporé ne donne pas de flocons, mais il précipite par l'acide azotique; elles renferment du mucus strié et quelques cellules d'épihélium prismatiques.

Taches de salive. — Ces taches sont quelquefois jaunâtres, empesées, jaunissant par la chaleur et dégageant une odeur spermatique; l'eau qui provient de leur macération ne donne pas de flocons par l'évaporation, mais fournit une partie insoluble; le liquide précipite par l'acide azotique.

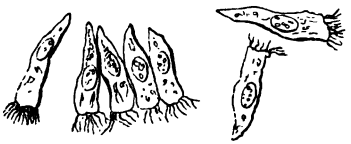


Fig. 66. — Cellules à cils vibratiles.

Les taches de salive blanche ne donnent aucun de ces caractères.

On peut trouver des taches formées par des crachats provenant d'un mélange de salive, avec des mucosités des bronches, de l'arrière-gorge ou du nez; ces crachats, imbibés et examinés au microscope, ont présenté un grand nombre de leucocytes, des cellules d'épithélium pavimenteux, quelques cellules d'épihélium à cils vibratiles (Dr Brouardel) (fig. 66).

ou dans du chloroforme, de manière à obtenir un mélange sirupeux, qu'on applique autour de la lamelle couvre-objet.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'usage du microscope, qui est un des instruments les plus indispensables pour les recherches de toutes natures ; un examen microscopique bien fait suffit souvent pour trouver le corps du délit en médecine légale et en toxicologie.

§ 2. — Spectroscope.

Lorsqu'on regarde, à l'aide d'un spectroscope, à travers un prisme, une solution de sang artériel très étendue, éclairée par la lumière solaire ou celle d'une lampe, d'un bec de gaz, etc., on a devant les yeux un spectre interrompu par deux larges bandes obscures qui lui donnent l'aspect représenté pl. 24, fig. 3.

Ce fait a été observé par Hoppe-Seyler, professeur à Tübingen et publié en 1862. Il reconnut que le spectre était le même, soit avec le sang pur, étendu d'eau, soit avec la matière colorante extraite des globules rouges et dissoute dans l'eau ; il observa également que, sous l'influence des agents capables de modifier la composition chimique du principe colorant du sang, le spectre se modifiait. Depuis, en 1864, Stockes étudiant les phénomènes d'oxydation et de réduction qui font passer le sang artériel en sang veineux, et *vice versa*, reconnut que la matière colorante des globules participait seule à ces phénomènes et qu'elle donnait, en perdant ou en absorbant de l'oxygène avec facilité, deux spectres différents, correspondant à ces alternatives de réduction et d'oxydation.

L'examen spectroscopique du sang peut rendre des services importants ; à la vérité, des substances de couleur rouge, comme le rouge d'aniline, le carmin, etc., pourraient avoir un spectre rapproché ; mais avec un peu d'attention la méprise n'est pas possible, comme le montrent les figures 6 et 7 de la planche 24.

Il est possible de reconnaître, rien qu'à l'aide du spec-

troscope, le sang et sa matière colorante ; on peut rechercher celle-ci dans les taches ou dans les liquides, et on en comprend les applications à la médecine légale.

Nous donnons un résumé de l'emploi du spectroscope au point de vue spécial qui doit nous occuper. Nous l'empruntons en partie à Victor Fumouze [1].

Les spectroscopes sont des instruments essentiellement

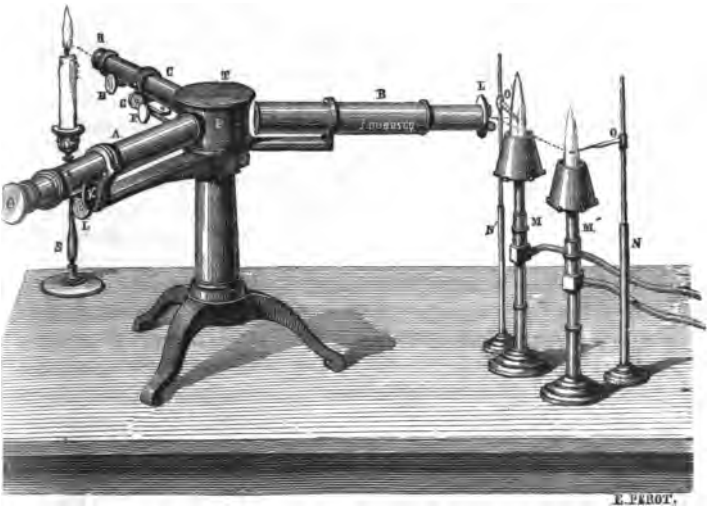


Fig. 48. — Spectroscope.

constitués par un prisme et munis de parties accessoires, en vue de faciliter l'examen du spectre produit par la dispersion des radiations lumineuses à travers ce prisme.

Un coup d'œil d'ensemble jeté sur la figure 48 nous fera reconnaître que le spectroscope contient toutes les dispositions d'une chambre noire. La seule différence essentielle entre le spectroscope et la chambre noire est celle-ci : le spectroscope permet à l'observateur d'examiner *directe-*

1. *Les spectres d'absorption du sang,* par Victor Fumouze, Germer Baillière, 1871. Paris.

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporté la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

On enlève alors le prisme P, et l'on regarde la fente L dans le collimateur B. A l'aide d'une vis qui se trouve au-dessus du collimateur, la fente peut être, à volonté, rapprochée ou éloignée de la lentille. En répétant plusieurs fois ces mouvements, on finit par trouver la position dans laquelle la fente est vue avec la plus grande netteté ; c'est dans cette position qu'elle doit demeurer désormais. Ensuite, avant de remettre en place le prisme P, on fixe un objet très éloigné, à l'aide de la lunette.

Il est indispensable de disposer cette lunette pour la vision des objets éloignés, car les radiations lumineuses dispersées par le prisme P émergent dans une direction à peu près parallèle à l'axe de la lunette, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme les rayons lumineux provenant d'un objet éloigné.

Ceci fait, on remet le prisme P en place. Dans beaucoup de spectroscopes, on ne peut placer ce prisme que dans une seule direction, fixée d'avance par le constructeur. En pareil cas, lorsque le prisme est remis à sa place, il n'y a plus à s'en occuper. Si, au contraire, il repose sur une platine mobile, comme c'est le cas dans notre instrument, on le place au minimum de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

Maintenant, si l'on veut observer le spectre solaire, on recouvre le prisme P avec le manchon T, par-dessus lequel on dispose une pièce d'étoffe noire, de façon à intercepter autour du prisme tous les rayons lumineux autres que ceux qui pénètrent à travers la fente L. Cette fente est disposée pour recevoir la lumière solaire diffusée sur un écran blanc, ou bien on la place dans la direction d'un nuage blanc. Il faut éviter la lumière directe du soleil, qui donne un spectre trop éclatant.

Il ne reste plus alors qu'à faire tourner, à droite ou à gauche, la lunette A jusqu'à ce qu'elle fasse avec le collimateur un angle tel qu'elle se trouve sur le trajet des radiations lumineuses dispersées par le prisme. Une fois cette position déterminée, la lunette y est fixée à l'aide d'une vis de pression. Dans ces conditions, l'observateur, placé en O, a devant les yeux un *spectre solaire* interrompu par les raies de

0 millim. 050; les cheveux d'un enfant de six mois à dix-huit mois, de 0 millim. 034 à 0 millim. 036; les cheveux d'un enfant de douze jours, de 0 millim. 026 à 0 millim. 020.

On a tiré de ces chiffres la conclusion que tout poil qui a plus de 0 millim. 08 d'épaisseur n'est pas un cheveu.

Les poils de l'aisselle chez l'homme et chez la femme, ressemblent aux cheveux, tandis que ceux du pubis se rapprochent des poils de barbe par leur épaisseur et leur tendance à être crépus.

Dans un cas de viol, il y a lieu d'examiner spécialement les poils du pubis de la femme, on en peut trouver recouverts de spermatozoïdes et de cristaux.

Le *duvet fœtal* n'apparait, d'après Œsterlen, que vers le cinquième mois de la vie intra-utérine; ces poils sont fins et presque incolores; vers le septième mois, ils prennent une coloration plus ou moins foncée. Suivant Malassez et Galippe, ce duvet à la naissance aurait de 16 à 20 μ, avec des pointes fines et règulières. Aucun ne présente de moelle.

La détermination de la longueur et du diamètre des cheveux d'un fœtus à terme ou d'un nouveau-né peut avoir une haute importance en médecine légale. En raison de leur résistance aux causes extérieures de destruction, les cheveux peuvent être le seul témoignage contre l'inculpée, dans un cas d'infanticide.

Poils d'animaux. — Dans une foule de circonstances, il est de la plus haute importance de savoir bien distinguer l'origine des poils trouvés sur des vêtements ou des instruments.

Lorsque l'on connait bien l'aspect et la structure des poils humains, il suffit d'examiner au microscope un poil d'animal, pour voir d'abord que ce n'est pas un cheveu; cela ne suffit pas, et, pour reconnaitre à quel animal ce poil a appartenu, il faut être familiarisé avec l'aspect des poils des animaux qui nous entourent. Si dans une expertise on rencontre un poil de lapin par exemple, il faut contrôler ce diagnostic, par comparaison avec des poils de cet animal.

Les poils des ruminants sont courts, raides et renferment des cavités remplies d'air, qui les font distinguer de

suite; il faut en excepter la *laine* qui paraît homogène et dont les poils sont formés d'écailles imbriquées qui leur donnent la propriété de se feutrer (fig. 67); les poils de *cheval*, de *bœuf* et de *vache* n'ont guère plus de 12 millimètres de long et sont fusiformes; ils paraissent opaques; leur couleur est roussâtre, enfin ils présentent quelquefois des renflements latéraux, et il arrive même qu'un filament ténu se détache de ces renflements à angle droit, comme un rameau d'une branche.

Les poils de *lapin* sont formés d'une couche mince de

Fig. 67. — Laine au microscope.

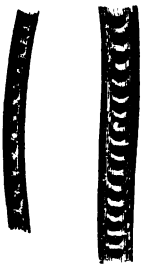


Fig. 68. — Poils de lapin.

substance pileuse à canal médullaire cloisonné (fig. 68); sur beaucoup de rongeurs, les rats et les souris, les poils sont constitués d'après le même type (Ch. Robin).

Les poils de *chat* sont assez rigides et ont des cavités médullaires, qui cessent d'exister vers la pointe amincie du poil. Le bord des cellules de leur couche épithéliale forme

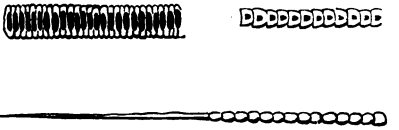


Fig. 69. — Poils de chat.

à leur surface des lignes transversales bien dessinées (fig. 69).

La structure des poils de *chien* est la même chez les différentes variétés. Les gros poils noirs et les moyens ne laissent pas passer la lumière. Quand l'air a été chassé de la moelle, on voit par transparence les cellules du cordon médullaire (fig. 70).

Ce qu'il y a de mieux à faire pour les experts, s'ils ont à

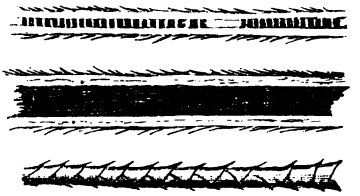


Fig. 70. — Poils de chien.

se prononcer sur la nature des poils d'animaux domestiques, c'est d'en examiner de frais pris sur le vif et de consulter les ouvrages qui traitent de ce sujet, particulièrement les figures qui parlent mieux que la meilleure description. (Voir Ch. Robin, Jôhannet, Œsterlen, Pennetier et les principaux ouvrages de micrographie.)

§ 7. — Examen des cendres d'un foyer.

C'est à la suite de meurtre et plus particulièrement d'infanticide, que l'on peut avoir à s'occuper de ce genre d'expertise.

L'incinération d'un cadavre est une chose si longue et si difficile, le plus souvent, qu'il est rare qu'on ne trouve pas des parties du squelette incomplètement carbonisées, ou ayant après la calcination conservé leur forme.

Dans le cas où la désagrégation est assez complète pour qu'on ne puisse pas reconnaître des os ou leurs débris, alors la chimie seule peut fournir des indications.

Encore, pour qu'on puisse avoir recours à l'analyse avec quelque confiance, il faut avoir la certitude que des os

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

raison d'être lorsqu'on veut observer le spectre d'objets trop petits pour occuper toute la largeur de la fente du spectroscope ordinaire.

Quand il s'agit du sang, le microspectroscope est indispensable dans les cas suivants : 1° lorsque la quantité du sang à examiner est tellement petite qu'elle ne peut être observée au spectroscope ordinaire, cas se présentant souvent en médecine légale; 2° lorsqu'on veut examiner l'action de la lumière sur les globules rouges du sang modifiés ou non par les agents chimiques; 3° lorsqu'on veut observer le spectre du sang sur les capillaires sillonnant les parties transparentes du corps des animaux vivants.

L'examen des liquides au microspectroscope n'exige guère de précautions particulières. Si le liquide coloré est suffisamment concentré, il suffit d'en placer une ou plusieurs gouttes sur un porte-objet plat ou à dépression centrale. Mais, dans le cas où la substance colorée se trouve en très petite quantité dans le liquide, il faut augmenter l'épaisseur de la couche observée. On parvient à ce résultat en examinant le liquide dans des tubes de différentes longueurs, placés verticalement sur la platine du microspectroscope.

§ 3. — Détermination des taches de sang.

Dans plusieurs circonstances, mais surtout après des assassinats, il est de la plus haute importance de déterminer si certaines taches sont produites par du sang humain ou du sang d'animaux, ou d'autres matières ressemblant par leur aspect à des taches de sang.

En effet, on peut en trouver sur des vêtements, sur le parquet, sur les meubles, sur les murs; on en rencontre aussi sur des instruments vulnérants quelconques, sur des matières diverses, telles par exemple que des pièces de monnaie ou des bijoux volés à la victime et sur lesquels le sang aura été projeté, ou bien l'assassin y aura porté ses mains ensanglantées, etc.

Dans tous les cas, les experts pourront éclairer les ma-

pier Berzélius, et, dans la solution, on cherche les sulfates, les sulfures, le fer, etc.

Si l'on trouve sur la batterie et la partie correspondante du canon une crasse d'un noir bleu, sans rouille ni sulfate de fer, l'arme a tiré depuis deux heures au plus.

Quand la crosse est moins foncée, que les eaux de lavage renferment des traces de fer, mais qu'on ne trouve encore ni rouille ni sulfate de fer, c'est que l'arme a été déchargée depuis plus de deux heures et moins de vingt-quatre heures.

Lorsqu'on trouve de petits cristaux de sulfate de fer et de la rouille, que l'eau de lavage est chargée de rouille, l'arme a été tirée depuis plus de vingt-quatre heures et depuis dix jours au plus.

Enfin, s'il n'y a plus de sel de fer, mais seulement beaucoup de rouille, c'est que la décharge remonte à plus de dix jours et jusqu'à cinquante jours au plus.

Quand on a rechargé une arme aussitôt après qu'un coup de feu a été tiré, et sans que le canon ait été lavé, la partie des bourres qui touchent le canon est d'un noir gris pendant les quatre premiers jours; cette couleur va ensuite en diminuant; après quinze jours, elle est grise et se conserve ainsi. Dans ce cas, les eaux de lavage contiennent un sulfate.

Si l'arme a été lavée et séchée avant d'être rechargée, les bourres deviennent, dans leur partie cylindrique, d'un jaune d'ocre après un à deux jours, d'un rouge prononcé les jours suivants, et la coulenr est celle de la rouille vers le sixième jour.

Il est évident que, avec les armes à piston, tous les anciens caractères tirés du bassinet disparaissent, mais ceux tirés de l'examen du canon persistent.

Quant aux fusils qui se chargent par la culasse avec des cartouches métalliques ou non, ils ne peuvent plus offrir ces caractères de coloration, soit de la bourre, soit de la poudre, qui étaient si utiles.

Le problème se complique de plus en plus et devient parfois presque insoluble, si l'on a remplacé la poudre ordinaire par la poudre blanche au ferro-cyanure, ou par le fulmi-coton.

par l'examen au spectroscope; de cruelles méprises ont été communes autrefois et ne peuvent plus se produire, aujourd'hui qu'on a ce précieux instrument.

b. La tache de sang doit se dissoudre au moins partiellement dans l'eau; on découpe des languettes de l'étoffe tachée et on les introduit dans des tubes à essai contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée, de manière que le bout inférieur, là où se trouve la tache, vienne effleurer l'eau. Le liquide monte par capillarité, et l'on voit bientôt des stries d'un liquide rouge traverser l'eau limpide et la tache se décolorer.

Ce procédé doit être modifié selon les circonstances; s'il s'agit d'une tache sur le plancher, on fera détacher des copeaux avec un rabot ou un ciseau; quelquefois les taches s'écaillent facilement; dans ce cas, on les fera macérer dans un verre de montre ou une capsule de porcelaine.

Si l'on a plusieurs taches à examiner, il faut, avant de séparer de l'étoffe les parties tachées, les numéroter et décrire dans le procès-verbal la position, la forme et les dimensions de chacune d'elles. On procède ensuite comme on vient de le dire, en numérotant également les tubes où on les a fait tremper.

c. Si les taches sont sur des chaussures ou sur des objets où l'on ne puisse détacher une couche superficielle par le grattage, on lave alors la partie tachée à l'aide d'une pissette à eau distillée. S'agit-il de taches sur la pierre, la terre, les murs, on détache en grattant toute l'épaisseur qui a été pénétrée et on fait tremper dans l'eau distillée froide, qui dissout entière le sang et laisse les matières étrangères, terreuses ou autres plus denses.

Le traitement se fait d'une manière analogue pour les différentes sortes de taches variables: la sagacité de l'expert lui vient en aide, par exemple, la pointe d'un couteau. Pour soigner des taches, il suffit de la faire tremper dans un verre avec l'eau distillée en quantité aussi faible que possible. Les taches des autres parties des lames ou instruments seront grattées au-dessus d'un verre de montre ou d'une capsule contenant de l'eau. Si la tache est circonscrite, on pourra couper d'un coup de ciseau et verser de l'eau

CHAPITRE X

EXPERTISES CHIMIQUES EN MATIÈRE CORRECTIONNELLE

Dans les chapitres précédents, nous avons traité toutes les questions qui se rattachent à la médecine légale; mais en dehors des crimes d'empoisonnements, des meurtres ou d'attentats divers, il est une foule de cas où la justice, le commerce, l'administration s'adressent aux chimistes pour reconnaître les délits de fraude.

Les affaires qui peuvent se présenter sont si nombreuses et si variées qu'il faudrait un gros volume pour examiner les plus importantes avec quelques détails. D'ailleurs ces sujets sont traités dans des ouvrages spéciaux et particulièrement dans l'ouvrage magistral de Chevalier et Beaudrimont [1].

Nous ne traiterons ici que certaines questions, choisies parmi celles qui se présentent devant les tribunaux et qui nécessitent des procédés analytiques particuliers et des manipulations spéciales.

§ 1. — De l'altération des écritures.

Les faux en écriture consistent à enlever tout ou partie d'une chose écrite, un ou plusieurs mots, une ou plusieurs lignes dans une pièce quelconque.

1. *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales.*

chlorée : la tache se décolore, et il se produit un coagulum blanc gris ; le liquide, porté à l'ébullition et traité par le ferrocyanure de potassium, donne un précipité bleu ou une liqueur bleue.

La recherche de l'azote peut se faire simplement de la manière suivante : la tache, ou le produit de son lavage, est traitée par de la potasse ; le liquide évaporé est calciné dans un tube, avec un excès de carbonate alcalin. Il se forme un peu de cyanure que l'on caractérise par les réactions appropriées (voir page 24).

c. L'expert bornait autrefois ses recherches à ces essais et concluait qu'une tache était du sang lorsqu'elle était albumineuse, ferrugineuse et azotée. On avait aussi l'action du réactif de Persoz, l'acide hypochloreux, qui n'attaque pas les taches de sang et modifie rapidement celles qui sont dues aux autres matières organiques, moyen très incertain, qui n'est plus suivi.

Depuis un certain nombre d'années, on a attaché, avec raison, la plus grande importance à la production des cristaux de sang et aux caractères tirés de l'hémoglobine à l'aide du spectroscope. Voyons d'abord l'examen microscopique du sang; nous nous occuperons plus loin de l'hémoglobine et des observations du sang au spectroscope.

Le sang au microscope. — Le microscope, mieux que les moyens chimiques, donne la certitude qu'une tache est du sang, mais cela ne suffit pas toujours, car un inculpé peut soutenir que la tache incriminée n'est pas du sang humain.

Cette question, d'une importance capitale, ne peut être résolue que difficilement et à l'aide de l'étude microscopique des taches.

On recherchera d'abord à constater les éléments anatomiques du sang; le globule sanguin est l'élément caractéristique, et l'on avait proposé de se baser uniquement sur sa présence pour établir qu'il y a du sang. C'est également la forme et les dimensions des globules qui conduisent seuls à distinguer le sang de l'homme du sang des différents animaux.

a. Chez presque tous les mammifères, les globules sont

circulaires; les chameaux et les lamas font exception, leurs globules sanguins sont elliptiques.

Les dimensions des globules sont très variables chez les différentes espèces animales; pour le chien et le lapin, il y a peu de différence avec les globules rouges de l'homme, leur diamètre est égal à 1/125 de millimètre (8 μ 0); chez la chèvre, ils n'ont qu'un 1/250 (4 μ 6); et chez le chevrotin, 1/480 de millimètre (2 μ 8).

Les chiffres suivants, empruntés à Milne Edwards, indiquent le diamètre des globules sanguins appartenant aux diverses espèces.

Homme	1/125 de millimètre.
Singe	1/132 à 1/146
Carnivore	1/129 à 1/225
Pachyderme	1/108 à 1/177
Ruminants	1/155 à 1/483
Oiseaux, grand diamètre	1/59 à 1/105
— petit diamètre	1/110 à 1/158
Reptiles, grand diamètre	1/44 à 1/68
— petit diamètre	1/47 à 1/108
Poissons, grand diamètre	1/61 à 1/110
— petit diamètre	1/95 à 1/157

Voici, d'après Kölliker, le chiffre exact de quelques mensurations micrométriques:

Chameau et lama (elliptiques)	8 μ 0	ou	1/125.
Chien	6 5	ou	1/153.
Lapin, lièvre	6 9	ou	1/145.
Chat	6 5		
Chauve-souris	6 1		
Loir	6 2		
Rat	6 3		
Cochon	6 0	ou	1/166.
Cheval	5 6	ou	1/177.
Bœuf	5 6		
Mouton	5 0	ou	1/200.
Chèvre	4 6	ou	1/217.
Cochon d'Inde	2 5	ou	1/400.

Rarement les corpuscules sanguins sont plus gros que ceux de l'homme; cependant ceux de l'éléphant mesurent 9 μ 4 ou 1/106 de millimètre.

Les globules sanguins des oiseaux sont elliptiques et présentent un noyau arrondi: ils ont de 12 à 14 μ de longueur sur 6,5 à 8 μ de largeur (fig. 50).

Fig. 50. — Globules du sang d'oiseau.

Ceux des poissons (fig. 51), également elliptiques et à noyau, sont plus volumineux encore; ils ont de 13 à 17 μ de

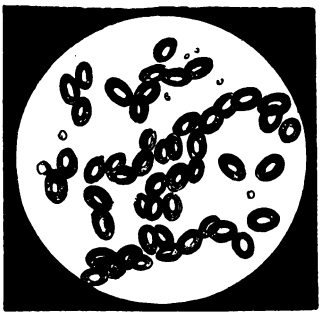


Fig. 51. — Globules du sang de poisson.

longueur. Chez les amphibies et les reptiles, ils offrent les globules les plus gros; ils ont de 15 à 58 μ et des noyaux sphériques ou elliptiques. Les globules de la grenouille ont de 21 à 22 μ de longueur sur 55 de largeur (1/45 sur 1/18).

Le caractère tiré de la forme des globules est plus tranché et plus important que celui des dimensions; ceux des mammifères sont voisins ; les globules de l'homme sont les plus gros généralement, mais très variables cependant. D'après M. Hayem, il y a trois variétés de globules : les grands ont un diamètre moyen de 8 μ 5 (1/117), les moyens 7 μ 5 (1/133), les petits 6 μ 5 (1/153). D'après Roussin, ce n'est que si, par une série de mesures, l'on a obtenu une moyenne de 1/200 (5 μ à 5 μ 5), alors que le globule ne présente aucune déformation, que l'expert peut déclarer que la tache examinée ne parait pas être du sang humain.

b. Il est utile de connaitre les caractères du sang chez le nouveau-né pendant les premiers jours de la vie. Au point de vue de leurs dimensions, les globules rouges sont beaucoup plus inégaux que chez l'adulte ; il y en a qui dépassent en grandeur les plus gros du sang d'adulte, tandis qu'un certain nombre sont très petits. Voici, d'après M. Hayem, les mensurations obtenues :

Diamètre moyen		des globules nains..	5 μ 5	ou	1/175
—	—	des petits globules..	6 5	ou	1/153
—	—	des globules moyens.	7 5	ou	1/133
—	—	des grands.....	8 5	à	9,5
—	—	des plus grands.....	10 25		

Ces globules sont mélangés dans des proportions irrégulières, qui, en se modifiant sensiblement d'un jour à l'autre, rendent difficile la détermination de la moyenne générale des dimensions globulaires; d'ailleurs, les globules de l'enfant s'altèrent plus vite et résistent moins à l'action des réactifs.

c. Les globules du sang du fœtus se distinguent de ceux de l'adulte par l'existence d'un noyau. D'après Ch. Robin, ce serait vers le quatrième mois de la vie embryonnaire que le noyau disparaitrait; d'après Kölliker, cette disparition n'aurait lieu qu'au cinquième mois. Ces globules sont plus volumineux que ceux de l'adulte ; ils sont plus altérables, et, lorsqu'ils sont extravasés, ils présentent des prolongements sarcodiques. D'après MM. Duval et Lere-

extrémité inférieure, laissent passer la lumière au niveau de la fente L.

Microspectroscopes. — Les premiers observateurs qui firent usage du spectroscope songèrent à le combiner avec le microscope ; Hoppe-Seyler, Valentin, Preyer, se sont occupés de cette application. Mais les observations microspectroscopiques sont d'une exécution assez difficile, et l'on doit à des savants anglais un appareil plus parfait qui consiste en un microscope ordinaire dont l'oculaire est remplacé par un *spectroscope à vision directe.*

On désigne sous le nom de spectroscopes à visions directes des spectroscopes essentiellement constitués par plusieurs prismes de substances différentes accolés les uns aux autres. Chaque prisme ayant un pouvoir réfringent différent, on arrive par leur association à compenser la déviation que chaque prisme en particulier ferait subir aux rayons lumineux, tout en laissant la dispersion se produire.

Hoffmann construit à Paris des spectroscopes à vision directe qui sont d'un usage très commode. Les *microspectroscopes* de M. Prazmowski sont d'un excellent usage et valent les instruments des meilleurs constructeurs anglais.

Supposons qu'il s'agisse d'examiner une goutte de sang au microspectroscope. On commence par observer cette goutte de sang au microscope, avec un grossissement quelconque, d'après le procédé habituel. Quand la goutte de sang donne une image bien nette, on retire l'oculaire et on le remplace par le spectroscope oculaire. On observe alors le spectre représenté par la figure 3 de la planche 23.

Si, au lieu d'une goutte de sang, nous examinons un capillaire de la membrane natatoire d'une grenouille, le même spectre apparait encore; seulement il est strié de raies transversales obscures.

Ces deux observations vont suffire à nous expliquer la théorie de l'instrument.

Dans le microscope ordinaire, l'œil regarde, à travers l'*oculaire*, l'image réelle, agrandie et renversée d'un objet microscopique, formée par une première lentille convergente, l'*objectif*. Dans le spectroscope ordinaire, ou dans celui à

vision directe, nous regardons à travers un *prisme* les rayons qui ont traversé la fente et qui sont amenés au parallélisme par une lentille convergente placée au foyer de cette fente. Le spectroscope ne nous permet pas d'apprécier la forme de l'objet; nous ne voyons avec cet instrument que la lumière provenant de l'objet lui-même, ou modifiée par lui et dispersée ensuite par le prisme.

Si maintenant nous combinons le microscope avec le spectroscope, en mettant celui-ci à la place de l'oculaire, il est bien évident que nous ne pourrons voir l'image de l'objet examiné. Dans ce cas, comme avec le spectroscope simple, nous ne verrons qu'un spectre, et ce spectre atteint sa plus grande netteté lorsque l'image formée par l'objectif tombe précisément dans le plan de la fente du spectroscope fonctionnant comme oculaire.

L'apparition des stries dans le spectre tient soit à la présence de grains de poussière sur les bords de la fente du spectroscope, soit à des opacités de l'objet soumis à l'examen. Des inégalités d'épaisseur en différents points de l'objet peuvent produire le même effet; et c'est à cette dernière cause que sont dues les stries observées sur le spectre du sang, vu à travers la membrane interdigitale de la grenouille.

La première condition pour qu'un objet examiné au microscope donne un spectre bien net, c'est que l'image formée par l'objectif du microscope ait une largeur au moins égale à celle de la fente du spectroscope oculaire. De telle sorte, par exemple, que, si l'on donne à cette fente l'ouverture déjà exagérée de un quart de millimètre, un objet microscopique, n'ayant qu'un quarantième de millimètre de largeur, fournira, avec un objectif grossissant seulement dix fois, une image réelle et renversée ayant précisément un quart de millimètre de diamètre, c'est-à-dire la largeur de la fente.

On voit combien ce système de microspectroscope est simple; il a cependant un désavantage : c'est de ne pas permettre l'observation simultanée du spectre et de l'image de l'objet.

Quoi qu'il en soit, l'emploi du microspectroscope a sa

raison d'être lorsqu'on veut observer le spectre d'objets trop petits pour occuper toute la largeur de la fente du spectroscope ordinaire.

Quand il s'agit du sang, le microspectroscope est indispensable dans les cas suivants : 1° lorsque la quantité du sang à examiner est tellement petite qu'elle ne peut être observée au spectroscope ordinaire, cas se présentant souvent en médecine légale; 2° lorsqu'on veut examiner l'action de la lumière sur les globules rouges du sang modifiés ou non par les agents chimiques; 3° lorsqu'on veut observer le spectre du sang sur les capillaires sillonnant les parties transparentes du corps des animaux vivants.

L'examen des liquides au microspectroscope n'exige guère de précautions particulières. Si le liquide coloré est suffisamment concentré, il suffit d'en placer une ou plusieurs gouttes sur un porte-objet plat ou à dépression centrale. Mais, dans le cas où la substance colorée se trouve en très petite quantité dans le liquide, il faut augmenter l'épaisseur de la couche observée. On parvient à ce résultat en examinant le liquide dans des tubes de différentes longueurs, placés verticalement sur la platine du microspectroscope.

§ 3. — Détermination des taches de sang.

Dans plusieurs circonstances, mais surtout après des assassinats, il est de la plus haute importance de déterminer si certaines taches sont produites par du sang humain ou du sang d'animaux, ou d'autres matières ressemblant par leur aspect à des taches de sang.

En effet, on peut en trouver sur des vêtements, sur le parquet, sur les meubles, sur les murs; on en rencontre aussi sur des instruments vulnérants quelconques, sur des matières diverses, telles par exemple que des pièces de monnaie ou des bijoux volés à la victime et sur lesquels le sang aura été projeté, ou bien l'assassin y aura porté ses mains ensanglantées, etc.

Dans tous les cas, les experts pourront éclairer les ma-

gistrats et les jurés, grâce aux procédés perfectionnés de la chimie, de la micrographie et de la spectroscopie.

Les taches de sang peuvent être reconnues par les caractères physiques, par l'examen microscopique aidé de moyens chimiques, enfin par l'emploi du spectroscope.

Le sang est un liquide très complexe, qui renferme un grand nombre de substances, telles que, en particulier, les matières albuminoïdes, les globules, la matière colorante. Les procédés d'analyse reposent sur la constatation de la présence de ces composés ou d'un seul plus important. Cet examen se faisait autrefois uniquement par les procédés chimiques, et l'analyse microscopique n'intervenait que pour étudier la forme et la dimension des globules. Aujourd'hui, l'analyse chimique proprement dite se trouve reléguée au dernier plan, et l'on a recours de préférence au microscope et surtout à l'examen spectroscopique.

Caractères physiques des taches de sang. — *a.* L'aspect des taches varie du tout au tout, suivant qu'elles sont récentes ou anciennes, qu'elles ont ou non subi des lavages, et suivant l'objet sur lequel elles se trouvent.

La teinte est terne et varie du rose au brun sur les objets poreux, comme le bois tendre, les tissus de coton et de fil. Il n'y a d'exceptions que pour les taches en plaques épaisses. Celles qui se rencontrent sur le fer, le cuivre, le bois dur ou vernissé sont brillantes et d'un brun noirâtre; elles sont luisantes sur le feutre, le drap, etc. Olivier (d'Angers), Barruel et Lesueur ont fait voir que de petites taches qui se trouvaient sur un fond brun marron, bleu foncé ou noir, ne devenaient visibles que par une lumière artificielle (bougie, lampe).

Sur le verre, le marbre, le plâtre, les pierres, la terre, les taches de sang conservent leurs caractères; mais, sur certains bois très chargés de tannin, il se forme une combinaison insoluble, il faut gratter avec soin ces taches pour mettre cette combinaison en contact avec l'eau

En somme, l'aspect physique seul est un guide, mais ne présente que rarement des caractères assez nets et assez tranchés, pour pouvoir décider de la question; dans les cas les plus favorables, il faut toujours confirmer son opinion

Les fausses monnaies de la deuxième catégorie sont principalement les pièces d'or *fourrées* d'argent ou de platine, car la différence de prix de ces trois métaux offre aux faussaires de l'avantage à fabriquer des pièces d'or fourrées ou d'argent dorées (le gramme d'or vaut 3 fr. 44; l'argent fin, 0 fr. 22, et le platine pur, 1 franc).

Tantôt les pièces sont *doublées*, c'est-à-dire que les deux surfaces et le cordon d'une bonne pièce sont sciés et reportés sur un flan d'un autre métal ou d'un alliage, composé de façon à produire une pièce dont le poids est équivalent à celui de la monnaie imitée.

L'examen d'une coupe de la pièce montre que la surface seule est en or; on détermine alors par les moyens chimiques la nature du métal ou de l'alliage étranger.

Si des pièces d'argent avaient été dorées, leur apparence pourrait tromper d'abord, mais le poids ferait soupçonner la fraude, facile à démasquer par une observation un peu attentive; l'effigie des pièces d'argent est toujours, pour un même règne, tournée en sens inverse de celle des pièces d'or.

Un genre d'altération des monnaies d'or consiste à les ronger par un liquide qui leur enlève sur toutes les parties de leur surface une égale quantité de matière. On reconnaît cette fraude à différents caractères : le poids de la pièce inférieur au poids droit et le toucher plus rugueux qu'elles ont; par l'examen à la loupe de la surface, alors comme chagrinée, et enfin par l'analyse chimique, car le liquide rongeur a surtout enlevé de l'or.

Les fausses *monnaies d'argent* sont soumises aux mêmes altérations que celles d'or. Les unes sont formées d'un alliage moins riche en argent et contiennent plus de cuivre; les autres sont faites avec des métaux autres que l'argent.

Pour les premières, il n'y a que l'analyse chimique qui donne la preuve certaine de la fraude.

Les autres sont fabriquées avec différents métaux seuls ou alliés : soit l'étain seul; les alliages d'étain et d'antimoine, d'étain et bismuth, d'étain et plomb, d'étain et zinc; soit le plomb seul; les alliages de plomb et d'antimoine, de plomb et de zinc; d'étain, de plomb, d'antimoine et zinc. Ce

troscope, le sang et sa matière colorante ; on peut rechercher celle-ci dans les taches ou dans les liquides, et on en comprend les applications à la médecine légale.

Nous donnons un résumé de l'emploi du spectroscope au point de vue spécial qui doit nous occuper. Nous l'empruntons en partie à Victor Fumouze [1].

Les spectroscopes sont des instruments essentiellement

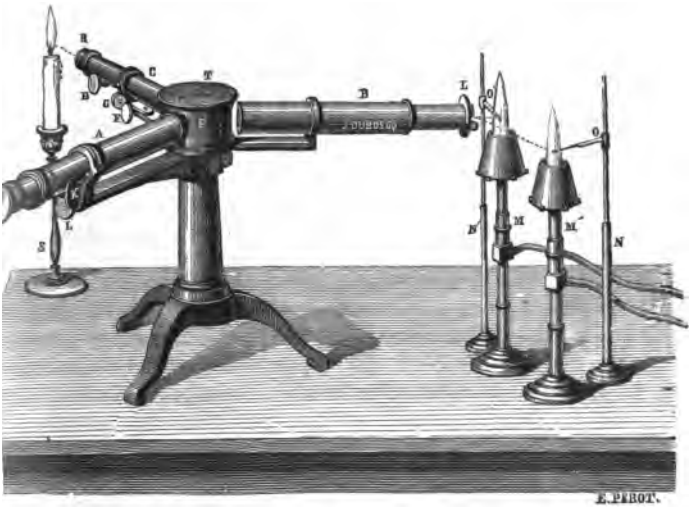


Fig. 48. — Spectroscope.

constitués par un prisme et munis de parties accessoires, en vue de faciliter l'examen du spectre produit par la dispersion des radiations lumineuses à travers ce prisme.

Un coup d'œil d'ensemble jeté sur la figure 48 nous fera reconnaitre que le spectroscope contient toutes les dispositions d'une chambre noire. La seule différence essentielle entre le spectroscope et la chambre noire est celle-ci : le spectroscope permet à l'observateur d'examiner *directe-*

1. *Les spectres d'absorption du sang,* par Victor Fumouze, Germer Baillière, 1871. Paris.

ment le spectre à travers la lunette A, tandis que, dans les expériences faites avec la chambre noire, l'observateur, obligé de se placer dans cette chambre, examine le spectre projeté sur un écran. Dans le premier cas, le spectre est bien reçu, si l'on veut, sur un écran, mais cet écran n'est autre que la rétine même de l'observateur.

On distingue généralement dans un spectroscope quatre parties essentielles : 1° le prisme P ; 2° le collimateur B ; 3° la lunette A ; 4° l'appareil micrométrique C.

Le *prisme* est en flint. Il doit être placé au *minimum* de déviation pour les radiations moyennes du spectre.

On donne le nom de *collimateur* à la lunette B, qui supporté la *fente* L. C'est tout simplement une lunette ordinaire dont l'oculaire est remplacé par la fente L, l'objectif étant formé d'une lentille convergente achromatique, placée à l'extrémité de la lunette qui regarde le prisme. La fente peut s'élargir à volonté ; elle est montée sur une pièce mobile permettant de l'éloigner ou de la rapprocher de l'objectif.

La *lunette* A est destinée à recevoir les radiations lumineuses dispersées par le prisme. Elle est mise au point à l'aide de la vis K.

Enfin, le tube C supporte un *appareil micrométrique*, placé à son extrémité la plus éloignée du prisme. Cet appareil est constitué par une lame de verre, sur laquelle on a photographié une échelle micrométrique. Si l'on éclaire cette échelle, à l'aide d'une source lumineuse quelconque, son image se *réfléchit* sur la face du prisme qui regarde la lunette A. La réflexion a lieu sur cette face comme sur un miroir, et l'observateur voit l'image amplifiée de cette échelle partageant horizontalement le champ de l'instrument.

La première chose à faire lorsqu'on veut se servir d'un spectroscope, c'est de régler une fois pour toute la position de la fente L. Cette fente doit être placée au foyer de la lentille qui se trouve à l'autre extrémité du collimateur B. Pour la placer dans cette position, on commence par lui donner un degré d'ouverture suffisant, et l'on dispose devant elle la flamme d'une source lumineuse quelconque.

ce réactif est néanmoins précieux pour la séparation de ces différentes fibres en général, d'avec le lin et le chanvre en particulier.

Comme moyens généraux de distinguer les fibres végétales des fibres animales, on a la chaleur, qui brûle les premiers rapidement et avec flamme, tandis que les autres brûlent mal en formant un charbon volumineux et dégageant une odeur de corne grillée; on peut opérer à la flamme d'une bougie. Si on les calcine dans un tube, la soie et la laine dégagent des vapeurs alcalines bleuissant le tournesol rougi; les textiles végétaux, des vapeurs acides rougissant le tournesol bleu.

Les matières tinctoriales se fixent, sans mordants, sur la laine et la soie, non sur le fil et le coton; l'acide picrique, la rosalinine, la murexide peuvent servir à ces essais. Les fils, après avoir subi l'action des colorants, sont lavés à grande eau; ceux d'origine animale restent colorés; les autres se décolorent.

Malgré les procédés variés que nous venons de faire connaître, il pouvait y avoir quelquefois doute, par exemple pour le phormium avec d'autres fibres, et pour le coton; ce dernier cependant se reconnaissait parfaitement à l'aide d'un examen microscopique, tandis que les autres textiles n'avaient fourni par le microscope que des données peu précises.

Il est bien établi que, jusqu'à ce jour, les seuls textiles d'une grande valeur sont le lin et le chanvre, puis en troisième ligne le coton; tous les autres, qui ont paru rivaliser ou surpasser en finesse et en force le lin ou le chanvre, n'ont pu résister aux agents destructeurs, l'air, l'eau, la chaleur.

Le lin et le chanvre sont les plus réfractaires à la décomposition, mais non d'une manière égale; les variations de chaleur et d'humidité les influencent différemment, ce qui tient au diamètre des fibres : le chanvre plus gros a 1/20 à 1/30 de millimètre, le lin plus fin de 1/45 à 1/55. Par suite leur dilatation et leur contraction différentes entraînent des déformations dans les tissus où ils sont mélangés, ce qui détermine leur rupture. De là deux questions importantes pour le commerce et pour la marine : 1° reconnaître si un

L'hémoglobine cristallise ; l'hématine est amorphe, mais peut fournir des cristaux de son chlorhydrate (hémine), comme nous venons de l'exposer plus haut.

Le moyen le plus direct pour la recherche de l'hémoglobine, de même que pour celle de l'hématine, consiste dans l'emploi du spectroscope.

Les taches, ou les petites masses sèches enlevées par raclage sur le bois, les métaux ou la pierre, sont mises en digestion avec de l'eau distillée, qu'on additionne de quelques gouttes d'ammoniaque; lorsqu'elles ne cèdent plus rien au liquide, on filtre la solution si c'est nécessaire, on la verse dans l'hématinomètre (fig. 49), et l'on cherche à voir au spectroscope les deux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine (pl. 23, 2, 3). Si les raies se montrent, la question est résolue affirmativement; mais, si on ne les observe pas, on exécute le même essai en employant une couche plus épaisse de liquide, et pour cela on met la solution dans un tube à essai que l'on place devant la fente du spectroscope. Au lieu d'un tube à essai, on peut aussi se servir d'un flacon à faces planes et parallèles ; une solution concentrée de sang ne laisserait passer que de la lumière rouge; la partie comprise entre C et D paraît en partie, mais le reste du spectre est sombre (pl. 23, 2). Si l'on ajoute de l'eau, la teinte devient plus claire, et l'on voit apparaître les autres couleurs du spectre ; en même temps on observe entre les raies D et E deux bandes noires séparées par un intervalle lumineux (pl. 23, 3, 5). Une dilution trop forte fait disparaître les bandes, mais on peut les voir encore nettement avec une solution à 1/10000 d'hémoglobine examinée sous une épaisseur de 1 centimètre.

Enfin, si l'on a affaire à une solution plus étendue encore, on emploie une disposition telle que le liquide soit sous une grande épaisseur traversé par le rayon lumineux ; pour cela, on se sert de petits tubes fermés aux deux bouts par des obturateurs de verre, comme des tubes de Biot; on les place horizontalement devant la fente du spectroscope.

L'hémoglobine possède un autre caractère que l'on doit

toujours chercher à constater ; sous l'influence des agents réducteurs, tels que l'acide carbonique, le sulfure ammonique, le sulfate ferreux, les deux bandes disparaissent pour faire place à une bande unique située entre les deux précédentes, mais qui ne présente pas de bords aussi nets que les raies primitives ; on la nomme bande de *Stockes* (pl. 23, 4).

Si tous les essais pour voir les spectres de l'hémoglobine ont été infructueux, il faut rechercher l'hématine.

En effet des taches de sang anciennes, exposées longtemps à l'air, ne donnent plus d'une manière nette les deux bandes ; on voit souvent, au lieu de deux bandes, une bande unique, ou deux bandes de même largeur, mais qui se trouvent un peu déplacées vers la droite ; c'est le spectre de l'hématine réduite.

La solution alcaline des taches de sang décomposé donne un spectre qui présente une bande large et diffuse, occupant la plus grande partie de l'espace entre C et D et dépassant à droite la raie D (Pl. 23, 7).

Si à la solution ammoniacale des taches de sang, on ajoute de l'acide acétique cristallisable jusqu'à réaction acide, puis qu'on l'agite avec son volume d'éther, on obtient par repos une liqueur rouge brun caractéristique.

Cette solution éthérée, observée au spectroscope, donne le spectre de l'hématine en solution acide (pl. 23, 6), qui présente une bande obscure, assez intense, en travers de la raie C, bien limitée, dans le rouge.

Sous l'influence des agents réducteurs, l'hématine subit une modification, mais il faut pour cela qu'elle soit en solution alcaline ; on voit alors deux bandes obscures, l'une à peu près au milieu de l'espace DE, l'autre plus étroite coupée par la raie E.

L'hématine réduite, agitée au contact de l'air, ne reproduit pas le spectre primitif, tandis qu'il en est tout autrement de l'hémoglobine réduite, qui repasse à l'état de sang oxygéné (oxyhémoglobine) quand on agite à l'air du sang réduit (pl. 23, 5).

En médecine légale, on peut vouloir examiner le sang d'un asphyxié par tel ou tel gaz ; il est nécessaire de sous-

La solution sulfurique, qui ne doit pas être trop concentrée, pour ne pas dissoudre la cellulose, a pour but de produire sa coloration en bleu.

On prend :

Glycérine pure.....	2 volumes.
Eau distillée.....	1 volume.

On mélange.

On ajoute en agitant et peu à peu :

Acide sulfurique à 66°....	3 volumes.

Après refroidissement et dépôt, on décante le liquide clair, qui doit servir aux essais.

Tels sont les préliminaires obligés et un peu longs de l'examen qu'on va faire; il est à désirer qu'on réunisse les ustensiles et les réactifs dans un nécessaire *ad hoc*. En résumé, l'iode et l'acide sulfurique sont les véritables réactifs chimiques; ils facilitent la représentation des images photographiques.

3° Examen des filaments et des coupes :

A. On dispose sur un porte-objet quelques filaments détordus et coupés de longueur convenable pour être compris sous le petit carré de verre à recouvrement. On laisse d'abord agir l'iode, et après quelques minutes on en absorbe l'excès avec de petits carrés de papier buvard, par capillarité; puis on introduit l'acide sulfurique et on en absorbe aussi l'excès par du papier. Alors on porte sur le microscope monté, et on voit la couleur des fibres; elle est bleue ou violacée, si l'on a affaire aux fils de lin, de chanvre, de china-grass, de coton; elle est jaune avec jute ou phormium, ainsi qu'avec les autres textiles de monocotylédones.

Le *lin* apparait avec un canal central très étroit, jaune, en fuseaux terminés en pointes fines, marqués de lignes transversales qui se croisent souvent comme un X allongé (fig. 71).

Le *chanvre* a des fibres agglomérées à pointe grosse et

troisième la plus marquée à droite de la raie D, enfin une quatrième au niveau de la raie E.

L'*urine* décompose également l'hémoglobine, après l'avoir dissoute ; il y a dédoublement en hématine et en une substance albuminoïde ; le spectre obtenu du mélange se rapproche, s'il n'est semblable, de celui de l'hématine en solution acide (pl. 23, 6).

On pourrait craindre, en se basant uniquement sur la méthode spectroscopique, de confondre d'autres matières colorantes rouges ou violacées avec la matière colorante du sang ; il n'en est rien. Les sucs de cerises, de myrtilles, de rose trémière, de garance, de vin rouge, le rouge d'aniline, donnent des spectres particuliers ; mais on ne verra jamais se produire des bandes pouvant être confondues avec celles du sang.

Le *rouge d'aniline*, par exemple (pl. 24, 6), offre une large bande qui rappelle l'hémoglobine réduite ; mais elle est placée plus à droite, empiétant sur la raie E. De plus, on voit une autre raie, moins marquée sur F et au delà.

Le *carmin* seul, en solution ammoniacale, donne deux bandes se rapprochant de celle du sang, mais plus larges, l'une prenant sur D et l'autre s'étendant sur E jusqu'à C ; elles sont donc plus à droite. D'autre part, les agents réducteurs font disparaître les deux raies, sans donner naissance à la bande de Stockes.

On est donc autorisé à conclure qu'une tache est du sang lorsque sa solution aura fourni au spectroscope deux bandes d'absorption comprises entre les raies D et E de Fraunhofer et que ces deux bandes auront disparu, sous l'influence du sulfure d'ammonium, pour faire place à la bande de Stockes, située dans l'espace clair compris entre les deux bandes précédentes.

Nous résumerons la marche méthodique à suivre pour la détermination des taches de sang :

1° Le liquide, plus ou moins coloré, obtenu par la macération de la tache ou du sang détaché mécaniquement, sera examiné au spectroscope.

On recherchera la fibrine à la place occupée par la tache.

Le *phormium* est en fibres fines et irrégulières, de couleur pâle, à canal central large et régulier (fig. 75).

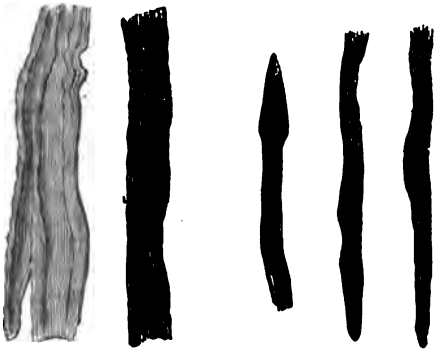


Fig. 74. — Jute. — Fibres.

Le *coton*, fibres tortillées, aplaties et bordées de chaque côté d'un bourrelet arrondi et lisse (fig. 76).

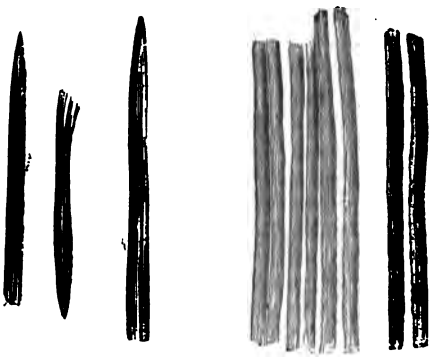


Fig. 75. — Phormium. — Fibres.

B. Au moment de faire les coupes, on dépose trois à quatre gouttes de solution d'iode sur un porte-objet, et dans ce liquide on fait tomber les copeaux ou la fine poussière obtenue du bâtonnet. Lorsque les parties détachées

strats et les jurés, grâce aux procédés perfectionnés de chimie, de la micrographie et de la spectroscopie.

Les taches de sang peuvent être reconnues par les caactères physiques, par l'examen microscopique aidé de oyens chimiques, enfin par l'emploi du spectroscope.

Le sang est un liquide très complexe, qui renferme un and nombre de substances, telles que, en particulier, les atières albuminoïdes, les globules, la matière colorante. s procédés d'analyse reposent sur la constatation de la ésence de ces composés ou d'un seul plus important. t examen se faisait autrefois uniquement par les prodés chimiques, et l'analyse microscopique n'intervenait e pour étudier la forme et la dimension des globules. jourd'hui, l'analyse chimique proprement dite se trouve éguée au dernier plan, et l'on a recours de préférence microscope et surtout à l'examen spectroscopique.

Caractères physiques des taches de sang. — *a.* L'aspect s taches varie du tout au tout, suivant qu'elles sont réntes ou anciennes, qu'elles ont ou non subi des lavages, et ivant l'objet sur lequel elles se trouvent.

La teinte est terne et varie du rose au brun sur les jets poreux, comme le bois tendre, les tissus de coton et fil. Il n'y a d'exceptions que pour les taches en plaques aisses. Celles qui se rencontrent sur le fer, le cuivre, le is dur ou vernissé sont brillantes et d'un brun noirâtre; es sont luisantes sur le feutre, le drap, etc. Olivier (d'An-s), Barruel et Lesueur ont fait voir que de petites taches i se trouvaient sur un fond brun marron, bleu foncé noir, ne devenaient visibles que par une lumière artifille (bougie, lampe).

Sur le verre, le marbre, le plâtre, les pierres, la terre, taches de sang conservent leurs caractères; mais, sur tains bois très chargés de tannin, il se forme une comaison insoluble, il faut gratter avec soin ces taches pour ttre cette combinaison en contact avec l'eau

En somme, l'aspect physique seul est un guide, mais ne isente que rarement des caractères assez nets et assez nchés, pour pouvoir décider de la question; dans les s les plus favorables, il faut toujours confirmer son opinion

par l'examen au spectroscope; de cruelles méprises ont été commises autrefois et ne peuvent plus se produire, aujourd'hui qu'on a ce précieux instrument.

b. La tache de sang doit se dissoudre au moins partiellement dans l'eau; on découpe des languettes de l'étoffe tachée et on les introduit dans des tubes à essai contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée, de manière que le bout inférieur, là où se trouve la tache, vienne effleurer l'eau. Le liquide monte par capillarité, et l'on voit bientôt des stries d'un liquide rouge traverser l'eau limpide et la tache se décolorer.

Ce procédé doit être modifié selon les circonstances; s'il s'agit d'une tache sur le plancher, on fera détacher des copeaux avec un rabot ou un ciseau; quelquefois les taches s'écaillent facilement; dans ce cas, on les fera macérer dans un verre de montre ou une capsule de porcelaine.

Si l'on a plusieurs taches à examiner, il faut, avant de séparer de l'étoffe les parties tachées, les numéroter et décrire dans le procès-verbal la position, la forme et les dimensions de chacune d'elles. On procède ensuite comme on vient de le dire, en numérotant également les tubes où on les a fait tremper.

c. Si les taches sont sur des chaussures ou sur des objets où l'on ne puisse détacher une couche superficielle par le grattage, on lave alors la partie tachée à l'aide d'une pissette à eau distillée. S'agit-il de taches sur la pierre, la terre, les murs, on détache en grattant toute l'épaisseur qui a été pénétrée et on fait tremper dans l'eau distillée froide, qui bientôt enlève le sang et laisse les matières étrangères, terreuses ou autres plus denses.

Le traitement se fait d'une manière analogue pour les différents cas très variables; la sagacité de l'expert lui vient en aide. Ainsi, par exemple, la pointe d'un couteau, d'un poignard est tachée; il suffit de la faire tremper dans un verre avec l'eau distillée en quantité aussi faible que possible. Les taches des autres parties des lames ou instruments seront grattées au-dessus d'un verre de montre ou d'une capsule contenant de l'eau. Si la tache est circonscrite, on peut l'entourer d'un cordon de cire et verser de l'eau

dans cette sorte de godet. Dans tous les cas, il ne faut pas trop prolonger le contact avec l'eau, pour éviter la formation de rouille.

Caractères chimiques et microscopiques des taches de sang. — *a.* Le *sérum* du sang contient 70/1000 d'albumine en solution ; son caillot, 130/1000 d'autres matières albuminoïdes, la fibrine et les globules sanguins. La fibrine est insoluble dans l'eau distillée froide, mais le globule est enlevé; il s'ensuit que l'eau où l'on fait macérer une tache de sang se colorera en rouge plus ou moins intense, tandis que la fibrine restera sur l'endroit taché sous forme de petits filaments, que l'on pourra parfois enlever avec une aiguille et examiner au microscope.

Les eaux de lavage, si elles renferment une matière albuminoïde, se coagulent quand on les chauffe vers 70 à 80°, mais la précipitation n'est complète qu'à 100°, lorsque les solutions sont très étendues. Le coagulum est gris; redissous dans la potasse, il fournit un liquide dichroïque, vert par transmission et rouge par réflexion.

On peut encore démontrer la présence d'une matière albuminoïde par l'acide azotique et par l'azotite acide de mercure ; l'albumine et la fibrine se colorent en rouge ou rose.

Ce caractère est sans doute précieux, s'il est obtenu avec une tache ressemblant à du sang, mais il ne peut donner de certitude, car il se produit également avec du blanc d'œuf, du lait, de l'eau de farine, du pus, etc.

b. Le *globule sanguin* doit sa coloration à une substance qui renferme 0 gr. 55 pour 1000 de fer, à un état de combinaison mal connu; en outre, cette matière est azotée, de sorte qu'on s'efforçait autrefois de démontrer que la matière colorante suspecte renfermait du fer et de l'azote.

Pour démontrer la présence du fer, on évapore à siccité les eaux de lavage, on les calcine dans un creuset de platine et on reprend les cendres par de l'acide chlorhydrique et très peu d'acide azotique. La solution évaporée à sec à l'étuve est traitée par du sulfocyanure potassique, qui produit une coloration rouge.

On peut encore soumettre la tache à l'action de l'eau

appelé à déterminer si c'est bien de la matière cérébrale que l'on a sous les yeux; on invoque pour cela les caractères chimiques et microscopiques.

a. **Caractères chimiques.** — Les taches de matière cérébrale sont, en général, d'un gris jaunâtre ou brunâtre, quelquefois rouge sale. Avec l'eau distillée froide, elles se gonflent, prennent une teinte blanchâtre, et leur surface devient mollasse et comme savonneuse.

Ces taches ainsi humectées, étant mises en contact avec l'acide sulfurique concentré, se dissolvent, et le liquide prend une *couleur violette*, qui persiste sans que le mélange charbonne.

Si on les met en contact avec l'acide chlorhydrique concentré et pur, la matière ne se dissout pas, la liqueur ne se colore pas de suite; au bout de quatre à cinq jours, à l'air, elle acquière une teinte gris sale tirant légèrement sur le violet, teinte qu'Orfila comparait à celle du vin de Malaga. Vers le douzième jour, une partie de la matiere est encore indissoute et ressemble au cerveau humide; quant à la liqueur, elle est trouble et d'un gris rougeâtre sale; jamais ce mélange de matière cérébrale et d'acide chlorhydrique ne devient bleu, comme cela a lieu pour l'albumine.

Le *blanc d'œuf* et certains *fromages mous* donnent avec ces acides des résultats analogues; cependant la distinction est facile.

L'albumine est dissoute et colorée, comme la matière cérébrale, par l'acide sulfurique; mais elle se dissout également dans l'acide chlorhydrique, en donnant la même coloration, passant au bleu.

Le fromage blanc est également coloré par l'acide sulfurique; mais ce fromage, desséché, mis dans l'acide chlorhydrique, colore presque instantanément le liquide en rose, puis en violet et enfin en gris ardoisé.

On peut ajouter que l'eau précipite abondamment en blanc la solution sulfurique de matière cérébrale et immédiatement, tandis que la solution de caséum n'est précipitée que légèrement et au bout d'un certain temps.

Le *chlorure de nickel* produit avec la solution de matière

cérébrale un précipité *vert pré* et avec le caséum un précipité *tête de nègre*.

Lorsqu'on dépose sur la matière cérébrale une goutte d'acide sulfurique concentré, le point touché prend immédiatement une teinte *jaune de soufre ;* puis, après douze secondes, la couleur passe à l'orangé et ensuite au violet (Lassaigne).

Les taches de pus, de sérosité, de sérum du sang, de blanc d'œuf ne présentent rien de semblable.

Les *caractères microscopiques* de la matière cérébrale ne laissent aucun doute sur sa nature.

On considère généralement dans la substance cérébrale deux éléments principaux, des tubes nerveux et des cellules nerveuses. Les tubes nerveux sont constitués d'une

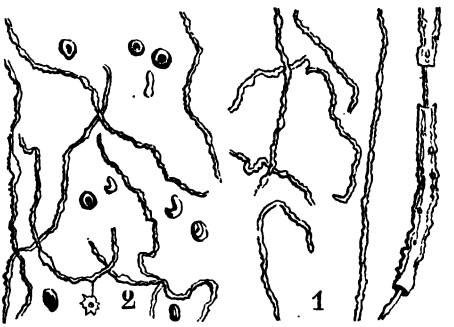


Fig. 61. — Matière cérébrale. 1, tubes nerveux. — 2, les mêmes avec globules sanguins.

partie centrale (cylinder-axis, fibrilles primitives) et d'une substance qui l'enveloppe, comme l'acide stéarique la mèche d'une bougie : c'est la *myéline*. Après la mort, en vertu d'une sorte de phénomène de liquation, la myéline s'écoule, les bords des tubes nerveux perdent leur parallélisme et offrent des varicosités plus ou moins saillantes. Le tube nerveux, avec ces renflements fusiformes, peut être distingué ainsi de très minces filaments étrangers.

Si l'on traite la matière cérébrale par l'alcool ou par une dissolution de sublimé, on empêche la destruction des tubes,

qui conservent leur diamètre de 0 millim. 01 environ, ayant au centre le cylindre-axe qui les traverse et dont le diamètre est d'environ 0 millim. 001 à 0 millim. 002, (fig. 61,1).

Ce que font les réactifs, la dessiccation l'opère également, de sorte qu'il suffit de prendre de la substance cérébrale desséchée, de la faire ramollir dans l'eau pendant deux ou trois heures et de procéder à l'examen microscopique ; on voit distinctement les cylindres-axes de ces tubes nerveux qui remplissent le champ du microscope.

Pour les bien voir, il faut, d'après Robin, employer un grossissement d'au moins 500 diamètres; pendant la dessiccation, les tubes nerveux ont perdu en certains points la myéline, laissant à nu le cylindre-axe qui les traverse, comme on voit, dans certains ipécacuanhas, le tissu fibreux apparaître sur différents points dépourvu de la substance corticale (fig. 61).

Les taches de matière célébrale prennent une coloration variable, suivant les conditions où elles se sont produites et où elles se sont desséchées. Si elles contiennent du sang, elles peuvent avoir une couleur de rouille ; c'est ce qu'on peut rencontrer sur l'instrument du crime. Dans ce cas, il il faudra, au lieu d'eau qui dissoudrait les globules, employer une dissolution de sulfate de soude, qui conservera ces globules presque intacts, et l'on verra au microscope la matière cérébrale mêlée de gobules sanguins (fig. 61,2).

Taches d'excréments de punaise. — Par leur aspect extérieur, ces taches pourraient être prises pour des taches de sang, mais elles s'en distinguent facilement au microscope.

On les fait macérer quelques heures dans une dissolution de sulfate de soude ; elles apparaissent alors comme une poussière brun rougeâtre ou noire.

Le microscope les montre formées de granulations variant de 0 millim. 001, à 0 millim. 01 de diamètre, sphériques ou ovoïdes, d'un rouge brun, plus clair au centre qu'à la circonférence, qui est moins nettement déterminée. Elles sont isolées ou en groupes de volume variable, plus ou moins aques translucides.

Ces gouttelettes sèches sont accompagnées de cristaux : ce sont des lamelles en losanges, à arêtes très nettes, isolées ou diversement entrecroisées; quelques-unes sont allongées sous forme d'aiguilles, souvent réunies en faisceaux. On trouve ces cristaux lamelleux ou aciculaires hérissant la périphérie de quelques amas de gouttelettes sphériques. Ces cristaux ne se trouvent que dans la fiente de punaise et

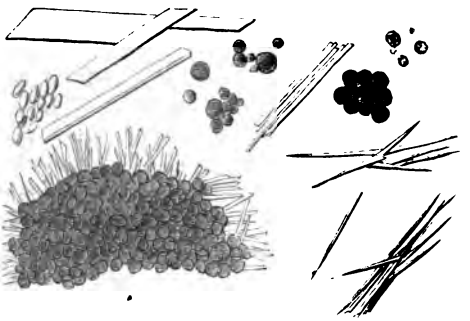


Fig. 62. — Taches de punaise.

concourent, avec les gouttelettes desséchées, à leur donner un aspect tout à fait particulier (fig. 62).

Taches d'excréments de mouche et de puce. — Elles se présentent sous forme de granules rougeâtres, larges de 1/2 à 1 millimètre ; on voit au microscope qu'elles sont composées d'une matière homogène, amorphe, transparente, incolore ; l'eau, qui les gonfle et les désagrège, montre que les granules colorants sont empâtés dans la masse, qu'ils constituent en très grande partie; leur coloration varie : les uns sont d'un brun jaunâtre ou à reflets verdâtres, les autres à reflets rougeâtres peu prononcés. Tous réfractent la lumière et sont brillants au centre, foncés à la circonférence comme les corps graisseux; ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique et se dissolvent dans l'alcool chaud et dans l'éther; on voit aussi quelques petits cristaux aiguillés, courts, de nature encore indéterminée.

Ces taches ne peuvent donc pas être confondues avec les taches de sang.

Taches de boue. — On comprend combien leur composition peut varier, selon les lieux et les temps. On y trouve généralement de petits grains anguleux, à facettes multiples; les uns ont un aspect cristallin; d'autres sont amorphes et de coloration variable, à contours épais et noirâtres.

L'eau ne les dissout pas; l'acide acétique ne les attaque que faiblement.

Elles peuvent contenir des grains de charbon, qui résistent à l'action des réactifs; on y rencontre des granulations rougeâtres d'oxyde de fer.

On peut également y trouver des cellules d'épiderme, ainsi que des débris d'étoffes, de duvet d'oiseaux, etc., etc.

En résumé, à l'aide du microscope et de réactifs chimiques, on peut être fixé sur la nature de ces taches, qui ne sauraient être confondues avec les taches de sang.

§ 5. — Caractères des taches de sperme.

Dans les cas d'attentats contre les mœurs, il appartient au médecin légiste de faire l'examen de l'inculpé et de la victime, de leurs vêtements, des objets de mobilier, etc., qui peuvent fournir des éléments à la justice sur les circonstances du crime. L'expert chimiste lui vient en aide pour la reconnaissance de la véritable nature des taches observées, pour les essais chimiques s'il y a lieu et les observations microscopiques qu'ils font généralement de concert.

Les médecins légistes ont indiqué en quels endroits on devait rencontrer le plus ordinairement les taches de sperme, mais on comprend que les circonstances sont si variables que ces règles n'ont rien d'absolu.

Dans les rapports juridiques, il faut indiquer la position et la dispersion des taches sur les chemises de la femme, de l'homme, sur les draps, les vêtements.

Les taches peuvent être simples ou mixtes, c'est-à-dire mêlées de sang ou de quelque autre substance; fraiches ou anciennes; de couleur variable, généralement d'un gris jaunâtre; le tissu qu'elles imprègnent est raide comme s'il était empesé.

On trouve des taches sur la peau du ventre ou des cuisses; elles ont l'aspect d'écailles de poisson ou encore de collodion desséché.

Si les taches sont fraiches, on peut faire tremper dans un liquide la partie des tissus qu'elles occupent; mais, le plus souvent, on est obligé d'enlever la portion tachée pour opérer plus facilement.

Pour cela, on découpe avec des ciseaux les taches sur tous les points où on les aperçoit, et on numérote chacune d'elles, afin de pouvoir indiquer la nature de chaque tache et la position qu'elle occupait.

Celles qui seraient sur la peau, se détachant par écailles, devraient être recueillies avec soin, soit sur des soucoupes ou de petites capsules, ou mieux des verres de montre, et numérotées également, avec indication de la place où on les a trouvées.

Les taches de sperme présentent des caractères objectifs différents selon les tissus qui les supportent; sur un linge blanc, elles sont blanches, grisâtres ou jaunâtres; sur les tissus colorés, elles paraissent blanches et même un peu transparentes; sur les étoffes de laine, elles ont un reflet brillant.

Les taches de sperme n'ont pas d'odeur lorsqu'elles sont bien sèches; mais elles reprennent facilement leur odeur caractéristique quand elles sont humectées, et surtout si l'on emploie l'eau tiède ou si l'on expose la taché au-dessus de la vapeur d'eau. L'odeur est spécifique, fade, nauséeuse, rappelant la lessive et la fleur de châtaignier; c'est là d'ailleurs un caractère secondaire, qui peut manquer parfois, surtout si les taches sont très anciennes.

Le contour irrégulier, en carte de géographie, des taches de sperme, est connu de tout le monde; si le tissu est épais, le sperme peut ne pas pénétrer jusqu'à la face opposée du tissu.

Tous ces caractères doivent être recherchés et observés par les experts; mais, à l'exception de l'odeur, la plupart sont communs à d'autres taches, telles que celles de mucus. Ils ne peuvent suffire pour formuler une opinion décisive, qui n'est établie péremptoirement que par la constatation des éléments anatomiques caractéristiques du sperme.

Ce sont les *spermatozoïdes* ou *animalcules spermatiques*, agents essentiels de la fécondation, et qui, rencontrés dans une tache suspecte, prouvent que cette tache renferme du sperme.

La recherche des spermatozoïdes est basée sur la propriété que présentent les taches de pouvoir, par humectation, se gonfler et reprendre leur aspect primitif, même lorsqu'elles sont très anciennes; cependant la consistance mucilagineuse du sperme se perd par la dessiccation.

Le procédé classique pour la recherche du sperme est le suivant : On coupe dans le linge taché une bandelette d'un centimètre de largeur environ, de manière à emporter le plus possible de la tache, surtout dans son milieu, qui est ordinairement le point le plus épais. On fait ensuite tremper le bout de cette bandelette dans de l'eau, de manière à faire arriver le liquide à la tache, par capillarité, afin qu'elle s'imbibe et se gonfle sans plonger dans l'eau. Selon l'état de la tache, son ancienneté, la nature de l'étoffe, il faut plus ou moins de temps pour que son gonflement soit complet; il est rare qu'il faille attendre plus de deux heures.

Cela fait, on racle légèrement, avec un scalpel ou mieux avec des stylets de verre, la tache gonflée, et l'on place la matière enlevée sur un porte-objet; on la divise s'il est nécessaire avec des aiguilles de verre, on la recouvre d'un couvre-objet et on procède à l'examen microscopique, avec un grossissement d'au moins 400 diamètres. Il est nécessaire d'agir dans ces manipulations avec la plus grande délicatesse; il faut employer de l'eau distillée ou de l'eau faiblement alcaline; d'après Ch. Robin, on peut ajouter à la préparation quelques gouttes d'acide acétique faible, pour dissoudre le mucus et rendre les spermatozoïdes plus nettement perceptibles.

Il importe de bien distinguer les animalcules des corps étrangers qui les accompagnent dans le champ du microscope. On voit d'abord, quand on a opéré avec des tissus, des fibres de lin, de coton, de laine, de soie, provenant des étoffes, et dont la quantité variable dépend de la manière dont le raclage a été opéré; ces corps se rencontrent dans la plupart des taches et sont très faciles à reconnaitre.

Si le linge a été sali ou exposé à la poussière, on trouve de petits grains irréguliers, plus ou moins anguleux ou cristallins; ce sont des poussières inorganiques, auxquelles se joignent parfois de la rouille et de la poussière de charbon. M. Robin a signalé en outre des grains d'amidon provenant de l'empois du linge. Tous ces corps sont faciles à caractériser par de très simples réactions chimiques.

On trouve d'autres éléments, tels que des cellules épithéliales pavimenteuses, de petites cellules prismatiques de l'urèthre.

On observe également des cristaux de teinte ambrée en prismes rhomboïdaux obliques, soit isolés, soit réunis en étoile ou en croix; à base déterminée ou remplacée par des biseaux allongés, donnant au cristal la forme d'un fuseau : c'est du phosphate de magnésie. M. Robin a également signalé la présence de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien et de phosphate bibasique de chaux.

Mais ce qu'il faut voir surtout, ce sont les animalcules;

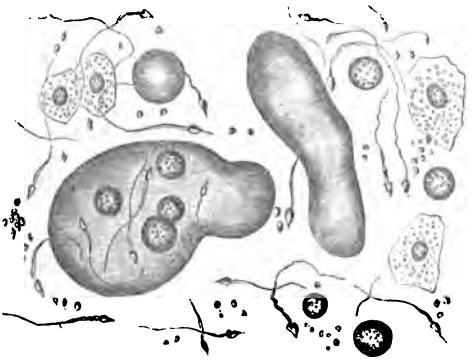


Fig. 63. — Sperme humain.

ils sont entiers ou brisés; ces derniers sont en plus grand nombre lorsque des taches anciennes ont exigé un raclage un peu fort (fig. 63).

Les spermatozoïdes entiers se composent d'une partie élargie, ovoïde, piriforme, qu'on nomme la *tête* ou disque,

et d'un long appendice filiforme, très aminci à son extrémité, qui est la *queue*. Leur longueur totale est de 50 μ; la tête seule mesure environ 5 μ sur 4 μ de large et 1 à 2 μ d'épaisseur; la queue ne paraît pas implantée exactement sur le bord de la tête; son point d'attache pourrait être comparé, d'après M. Pouchet, au manche d'une cuiller; elle est un peu renflée vers ce point et présente parfois d'autres renflements très légers, irréguliers. Cette queue, qui mesure 1 μ de diamètre, va en s'amincissant si finement vers son extrémité que, selon M. Pouchet, c'est, de tout l'organisme humain et même de tout le monde microscopique, un des

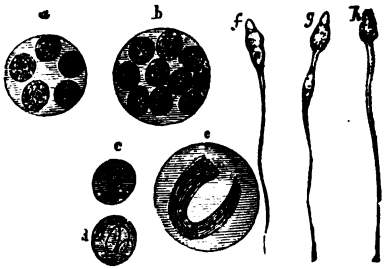


Fig. 64. — Spermatozoïdes.

objets les plus ténus qu'il soit donné à l'homme de contempler.

Les préparations faites, comme nous venons de le dire, présentent toujours beaucoup de spermatozoïdes dont la queue est brisée par le milieu ou près de la tête; on voit des fragments de queue et des têtes sans queue.

Malgré ces brisures, la nature de ces corps est facile à reconnaître, en raison de l'aspect et de la forme spéciale de la tête.

D'après M. Pouchet, la tête du spermatozoïde serait légèrement déprimée; elle a une symétrie bilatérale manifeste; une des faces est un peu bombée, l'autre est excavée, mais seulement en avant; par cette raison, le spermatozoïde, vu en dessus, est transparent à la partie antérieure, et un peu plus foncé en arrière (fig. 64).

On peut, au besoin, rendre les contours des sperma-

tozoïdes plus évidents par l'addition de solution iodurée à la préparation (Roussin). D'après le Dr Longuet, on arrive à distinguer les animalcules spermatiques des autres débris qui les accompagnent, à l'aide de la solution ammoniacale de carmin, telle qu'on l'emploie en histologie. Les spermatozoïdes se comportent diversement avec le carmin, suivant qu'ils sont frais ou desséchés; très peu modifiés s'ils sont récents, ils fixent la couleur s'ils sont anciens, mais particulièrement dans la tête, qui se colore en rouge vif, tandis que la queue n'est pas teintée. L'avantage du procédé serait de donner des résultats d'autant plus nets que la tache serait plus ancienne, c'est-à-dire dans les circonstances les plus défavorables.

Il est souvent nécessaire de rechercher la présence du sperme, c'est-à-dire des spermatozoïdes, dans les matières fécales, dans les cas soupçonnés de pédérastie.

Lorsque les matières fécales contenues dans le rectum sont liquides, cet examen n'offre pas de difficulté, en ce qu'il suffit de l'examiner pour y faire la recherche des animalcules spermatiques. Si au contraire les matières sont demi-solides, il faut les délayer dans l'eau et laisser déposer dans un verre conique; en raison de leur densité, les spermatozoïdes gagnent les parties inférieures du vase. S'il s'agit d'opérer avec le rectum d'un cadavre, la recherche est plus facile, puisqu'on peut faire varier les procédés de préparation des vues microscopiques.

Dans les cas de spermatorrhée ou dans certaines circonstances que l'on comprend, il peut y avoir lieu de rechercher les spermatozoïdes dans l'urine. La pesanteur spécifique des zoospermes étant plus grande que celle de l'urine, ils tombent au fond des vases par le repos. D'après Donné, une seule goutte de sperme dans un demi-litre d'urine permet de retrouver au microscope un grand nombre d'animalcules. S'il arrivait qu'ils fussent recouverts de cristaux de sels de l'urine, il suffirait d'ajouter un peu d'eau pour dissoudre le dépôt salin et de chauffer légèrement au besoin.

Taches diverses se rapprochant des taches de sperme. — M. Robin a étudié les caractères des différentes humeurs

qui pourraient être confondues, à première vue, avec du sperme; il est de la plus haute importance d'être parfaitement fixé sur les caractères différentiels de ces humeurs.

Mucus vaginal. — Le plus souvent, les taches soumises à l'expertise proviennent de sperme mélangé à du mucus vaginal; mais elles peuvent être formées exclusivement par ce mucus.

Ces taches mixtes sont grisâtres, empesées et circonscrites comme les taches spermatiques; l'eau qui provient de leur macération tient en suspension des animalcules, des monades prostatiques et de petites écailles roussâtres, de forme irrégulière, souvent ovalaires, qui ne sont que du

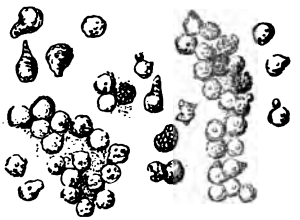


Fig. 65. — Leucocytes.

mucus vaginal. Si les taches sont formées par le mucus vaginal seul, elles sont jaunâtres ou roussâtres; le tissu est moins empesé, mais seulement gonflé et un peu raide.

Pour les examiner au microscope, on opère comme pour les taches de sperme; on les trouve composées d'une masse amorphe de mucus gonflé, parsemée de granulations moléculaires accompagnées de cellules épithéliales pavimenteuses à noyau; on y voit aussi des leucocytes qui se rencontrent dans presque toutes les humeurs de l'économie (fig. 65).

Taches d'écoulement vaginal leucorrhéique. — Elles sont jaune verdâtre; elles empèsent les tissus; l'eau les enlève, et le liquide fournit par la chaleur un coagulum albumineux abondant et un enduit opaque; la liqueur filtrée précipite par l'acide azotique, le chlorure mercurique, les acétates de plomb et par l'alcool.

Au microscope, on trouve les mêmes éléments que précédemment, mais plus de cellules épithéliales que de leucocytes.

Taches d'écoulement blennorrhagique. — Elles sont jaunes, surtout par la chaleur; le liquide obtenu par action de l'eau se coagule en le chauffant et donne sur le verre un enduit opaque; la liqueur précipite par l'acide azotique, l'alcool, le tannin, les acétates de plomb, le sublimé. Ces taches ne renferment que du mucus, des leucocytes et des cellules épithéliales pavimenteuses.

Taches de mucus nasal. — D'un jaune plus ou moins foncé, elles se décolorent par l'eau; le liquide évaporé ne donne pas de flocons, mais il précipite par l'acide azotique; elles renferment du mucus strié et quelques cellules d'épihélium prismatiques.

Taches de salive. — Ces taches sont quelquefois jaunâtres, empesées, jaunissant par la chaleur et dégageant une odeur spermatique; l'eau qui provient de leur macération ne donne pas de flocons par l'évaporation, mais fournit une partie insoluble; le liquide précipite par l'acide azotique.

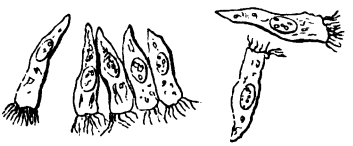


Fig. 66. — Cellules à cils vibratiles.

Les taches de salive blanche ne donnent aucun de ces caractères.

On peut trouver des taches formées par des crachats provenant d'un mélange de salive, avec des mucosités des bronches, de l'arrière-gorge ou du nez; ces crachats, imbibés et examinés au microscope, ont présenté un grand nombre de leucocytes, des cellules d'épithélium pavimenteux, quelques cellules d'épihélium à cils vibratiles (Dr Brouardel) (fig. 66).

§ 6. — Examen des cheveux et des poils.

Il arrive souvent que les experts ont à déterminer si des poils trouvés adhérents à un objet, hache, couteau, bâton, chaussures, etc., sont des cheveux ou des poils humains, ou proviennent d'un animal quelconque.

Des erreurs peuvent être commises par suite d'observations superficielles; on a confondu des poils de lapin blanc avec des cheveux de vieillard, et il est arrivé que des poils adhérant à des chaussures ont été considérés comme des cheveux, jusqu'au moment où le microscope a fait voir que c'étaient des poils de vache ou de cheval.

L'identité des personnes (soit d'un assassin ou de sa victime) peut être dissimulée par le changement de couleur des cheveux ou de la barbe, qui ont pu être colorés artificiellement ou décolorés dans ce but.

Cette question ayant été traitée en partie dans le 1er volume de cet ouvrage (page 53 et suivantes), nous ne ferons qu'ajouter quelques considérations, au point de vue chimique et microscopique.

C'est toujours avec des composés chimiques que les cheveux sont teints ou décolorés, selon le but qu'on se propose. Pour les colorer, on a recours à des préparations cosmétiques qui renferment une ou plusieurs substances; citons le noir de fumée, le tannin, les acides gallique et pyrogallique, le safran et d'autres matières organiques, des sels métalliques de plomb, de bismuth, d'argent, de calcium, d'antimoine, etc.

Pour décolorer ou modifier en la dégradant la couleur naturelle, on emploie l'eau de chlore, l'eau oxygénée, le permanganate potassique, les bisulfites, etc.

Ces préparations sont liquides ou à l'état de pommades, et les cheveux qui en ont été imprégnés ou recouverts en gardent une partie.

Pour reconnaître les changements artificiels apportés à la coloration des cheveux, il faut les soumettre à une véritable analyse chimique. On fera agir d'abord les dissolvants, dits neutres, eau, alcool, éther, chloroforme, sulfure

de carbone, puis les alcalis et les acides, plus ou moins dilués.

Lorsque rien n'aura été dissous par ces différents agents, la coloration étant due à des composés insolubles, il faudra incinérer une partie des cheveux et chercher dans les cendres les substances métalliques qui auraient pu être employées.

On n'a, dans ces différents cas, qu'à faire usage des procédés et des réactifs ordinaires de la chimie et de l'analyse qualitative.

Mais, au point de vue de l'identité et de l'origine des cheveux et des poils, c'est surtout le secours du microscope qu'il faut invoquer. Il faut d'abord que l'expert possède une connaissance parfaite des cheveux et des poils humains, qu'il sache les distinguer des poils d'animaux, surtout de ceux qui vivent avec nous ou près de nous.

Pour observer les cheveux et les poils au microscope, on les place entre deux plaques de verre, au milieu d'un liquide réfringent, tel que huile, sirop ou glycérine.

Couleur des poils. — Elle est très variable, selon les individus et même dans les différentes parties du corps; il est très difficile d'établir une identité entre des cheveux ou poils soumis à l'examen et ceux d'un accusé ou d'une victime.

Le Dr Broca a formé un tableau chromatique permettant de distinguer les types caractéristiques; on y trouve cinquante-quatre nuances s'appliquant aux cheveux et à la peau. On peut voir, au musée de l'Institut anthropologique de Paris, les échantillons qu'il a réunis, provenant d'individus des deux sexes et de races très variées.

Dans le cas où les cheveux ont été teints, le microscope peut le faire reconnaître; en effet, les substances qui colorent les cheveux n'agissent que sur la tige du poil, de sorte que les nouvelles cellules qui se développent à la base, présentent la coloration primitive du poil. Quand la teinture est bien réussie, la couleur de la tige est d'une uniformité telle qu'on ne la trouve jamais dans la nature.

Un cheveu noirci par le sulfure de bismuth ou le nitrate d'argent, étant touché avec de l'acide nitrique, reprend sa

couleur primitive, de la périphérie au centre, avec formation de bulles de gaz qui restent adhérentes au bord de la tige. Ce phénomène ne se produit pas avec un cheveu de couleur naturelle, si foncé qu'il soit.

Si, au contraire, la teinture n'a pas été réussie, la teinte du cheveu n'est pas uniforme, et la coloration naturelle reparaît par places, de façon qu'on constate des différences de teintes très visibles, tandis que sur un cheveu naturel, les teintes différentes se fondent insensiblement.

Quand les cheveux ont été décolorés, des phénomènes analogues peuvent s'observer; dans ces derniers temps, on a obtenu une série de teintes, variant du blond jaunâtre au blond vénitien, par l'eau oxygénée et d'autres préparations secrètes. Au microscope, on peut suivre la décoloration graduée des cheveux; à la base, le pigment est réparti uniformément avec sa coloration naturelle, tandis que, à mesure que l'on s'approche de la partie décolorée, le cheveu devient uniformément transparent. Le pigment n'est pas détruit; il est seulement décoloré, et les caractères anatomiques ne paraissent pas profondément modifiés.

Les *cheveux postiches*, lorsqu'ils n'ont pas été teints, présentent les caractères de ceux que l'on rencontre sur le cadavre, c'est-à-dire qu'ils sont plus pâles et qu'ils n'ont pas le brillant des cheveux normaux. Ce sont des cheveux tombés, avec lesquels beaucoup de femmes se font préparer des postiches. La comparaison de ces cheveux avec ceux de leur personne pourra, dans certains cas, permettre de conclure à l'identité.

Poils arrachés, tombés, coupés. — Le microscope permet encore de reconnaître si des cheveux ou poils ont été arrachés, ou s'ils sont tombés naturellement.

On admet, d'après Henle, deux formes de cheveux et de poils :

1° Le poil en bouton, c'est-à-dire dont la racine renflée présente une cavité ouverte inférieurement ; ils sont considérés comme n'ayant pas atteint tout leur développement et comme des poils arrachés lorsqu'il s'agit d'une expertise.

2° Le poil en massue; son extrémité inférieure est ra-

mifiée comme la racine d'un végétal et plonge dans un amas épithélial se continuant avec la gaine extérieure. On considère ces poils comme tombés naturellement.

L'examen de la pointe du cheveu offre de l'importance, parce que les cheveux et la barbe sont ordinairement les seuls soumis à l'action des ciseaux et des rasoirs. Un cheveu qui n'a pas été coupé présente une pointe fine, ou tout au moins différente de celle d'un cheveu coupé, qui offre une surface de séparation transversale ou oblique, d'où proéminent généralement quelques fibres corticales ou des écailles épidermiques. Cependant, au bout d'un certain temps, le frottement fait disparaître les inégalités de la section et le poil s'amincit de nouveau, sans atteindre la finesse primitive.

L'action des ciseaux et du rasoir produit sur les poils de barbe, le même aspect que sur les cheveux.

« Des poils longs de 4 à 6 centimètres, larges de 0 millim. 126, avec tige d'épaisseur uniforme, frisée, à pointe constituée par une surface de section oblique, non amincie, sans inégalités, peuvent être considérés comme des poils de barbe.

« Ainsi que l'a montré Œsterlen, un expert peut avoir à se prononcer sur ce point : l'accusé pouvait-il, il y a un an et demi, avoir des favoris?

« Le coupable avait, à l'époque du crime, des favoris et des moustaches, et l'accusé prétendait n'avoir jamais eu de favoris. Les joues, examinées, ne portaient qu'un léger duvet incolore. Au microscope, ces poils ne présentaient aucune altération de leur pointe ; l'individu ne s'était donc jamais rasé [1]. »

La *longueur* et surtout l'*épaisseur* des poils et des cheveux présentent de l'importance, et il convient de faire des mensurations au micromètre.

Les cheveux d'homme varient de 0 millim. 075 à 0 millim. 054 ; les cheveux de femme, de 0 millim. 076 à 0 millim. 058 ; les cheveux d'un enfant de quinze ans, de 0 millim. 062 à

1. Œsterlen, dans thèse sur le *Poil humain*, par le Dr Johannet, chez O. Doin, éditeur. Paris.

donnée, 100 de baryte = 245,88 de crème de tartre; soit par une liqueur normale de soude : *n* centimètres cubes + 0,0188 donne le poids du bitartrate. Les bons vins contiennent 2 gr. 8 de tartre par litre.

Acides du vin. — Il peut être intéressant de doser les acides libres; pour cela, il convient d'employer une liqueur normale de *soude* caustique pure, 40 grammes par litre. Chaque centimètre cube sature : acide acétique 0,060, acide tartrique 0,075, acide citrique 0,069, acide succinique 0,118. Le poids des acides libres ne doit pas dépasser 3 grammes.

Glycérine. — D'après M. Pasteur, on évapore 500 centimètres cubes de vin (1/2 litre) préalablement saturé par la chaux et filtré; l'extrait est repris par l'alcool éthéré, et l'évaporation de la solution filtrée donne un corps huileux précipitable en pourpre foncé par le chlorure d'or.

M. Chancel dose ainsi la glycérine : à 100 centimètres cubes de vin il ajoute un peu de chaux vive délitée; il évapore au bain-marie, reprend le résidu par dix lavages successifs de 5 centimètres cubes chacun, avec un mélange de 1 0/0 d'alcool à 85 et 2 0/0 d'éther. Il évapore le tout dans le vase même, puis il verse le contenu en lavant avec de l'eau, dans une capsule de platine tarée, et il évapore au-dessous de 100°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

On obtient le poids de la glycérine en multipliant par 1,07 l'augmentation du poids de la capsule.

En résumé, les falsifications auxquelles on soumet les vins, soit dans les pays de production, soit aux lieux de consommation, sont fort nombreuses et variées.

Celles qui sont les plus fréquentes et qu'il importe de savoir déceler sont :

1° La fabrication artificielle de vins de toute pièce, ou de solutions alcooliques colorées par leur séjour sur du marc de raisin ou autrement;

2° L'addition d'eau ou mouillage de vins naturels, celle d'eau et d'alcool; l'addition de matières colorantes étrangères, destinées à masquer celle de l'eau et de l'alcool;

3° Le plâtrage, l'alunage, l'addition d'acide sulfurique ou d'acide tartrique, le sucrage, enfin l'introduction de potasse ou de chaux pour corriger la trop grande acidité des vins.

suite; il faut en excepter la *laine* qui paraît homogène et dont les poils sont formés d'écailles imbriquées qui leur donnent la propriété de se feutrer (fig. 67); les poils de *cheval*, de *bœuf* et de *vache* n'ont guère plus de 12 millimètres de long et sont fusiformes; ils paraissent opaques; leur couleur est roussâtre, enfin ils présentent quelquefois des renflements latéraux, et il arrive même qu'un filament ténu se détache de ces renflements à angle droit, comme un rameau d'une branche.

Les poils de *lapin* sont formés d'une couche mince de

Fig. 67. — Laine au microscope.

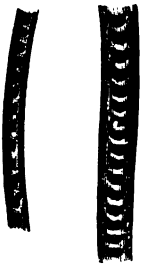


Fig. 68. — Poils de lapin.

substance pileuse à canal médullaire cloisonné (fig. 68); sur beaucoup de rongeurs, les rats et les souris, les poils sont constitués d'après le même type (Ch. Robin).

Les poils de *chat* sont assez rigides et ont des cavités médullaires, qui cessent d'exister vers la pointe amincie du poil. Le bord des cellules de leur couche épithéliale forme

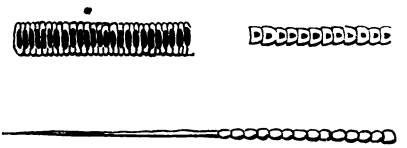


Fig. 69. — Poils de chat.

à leur surface des lignes transversales bien dessinées (fig. 69).

La structure des poils de *chien* est la même chez les différentes variétés. Les gros poils noirs et les moyens ne laissent pas passer la lumière. Quand l'air a été chassé de la moelle, on voit par transparence les cellules du cordon médullaire (fig. 70).

Ce qu'il y a de mieux à faire pour les experts, s'ils ont à

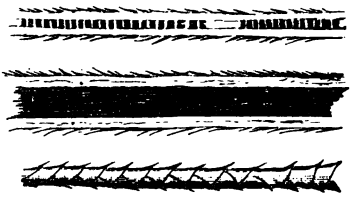


Fig. 70. — Poils de chien.

se prononcer sur la nature des poils d'animaux domestiques, c'est d'en examiner de frais pris sur le vif et de consulter les ouvrages qui traitent de ce sujet, particulièrement les figures qui parlent mieux que la meilleure description. (Voir Ch. Robin, Jôhannet, Œsterlen, Pennetier et les principaux ouvrages de micrographie.)

§ 7. — Examen des cendres d'un foyer.

C'est à la suite de meurtre et plus particulièrement d'infanticide, que l'on peut avoir à s'occuper de ce genre d'expertise.

L'incinération d'un cadavre est une chose si longue et si difficile, le plus souvent, qu'il est rare qu'on ne trouve pas des parties du squelette incomplètement carbonisées, ou ayant après la calcination conservé leur forme.

Dans le cas où la désagrégation est assez complète pour qu'on ne puisse pas reconnaître des os ou leurs débris, alors la chimie seule peut fournir des indications.

Encore, pour qu'on puisse avoir recours à l'analyse avec quelque confiance, il faut avoir la certitude que des os

d'animaux n'ont pas été brûlés dans le même foyer, puisque les réactions des cendres fournies par les os d'animaux sont les mêmes que celles d'un cadavre humain.

Pour prouver que des matières animales renfermant des os ont été brûlées, on cherche à obtenir certaines réactions caractéristiques.

1° On chauffe une partie de la cendre avec de la potasse pure, au creuset d'argent, et l'on traite le produit par l'eau froide.

S'il y a eu combustion d'une matière animale, la liqueur renferme du cyanure de potassium, dont on constatera la présence à l'aide des réactions déjà indiquées pages 23 et suivantes.

2° On doit trouver dans les cendres du phosphate de chaux. En effet, les matériaux dont on se sert pour faire du feu (houille, bois, charbon, etc.) n'en renferment que des traces, et par suite la présence d'une proportion notable de ce composé annonce qu'il y a des cendres d'os dans le foyer.

Pour séparer le phosphate, on met les cendres en contact pendant vingt-quatre heures avec les trois quarts de leur poids d'acide sulfurique, on ajoute ensuite de l'eau à la pâte et on filtre.

Le phosphate calcique étant ainsi transformé en phosphate acide soluble, passe dans la liqueur filtrée; celle-ci additionnée d'ammoniaque, donne un précipité de phosphate neutre de chaux, et retient en dissolution du phosphate d'ammoniaque.

On sépare par filtration le phosphate de chaux, et dans la liqueur on recherche l'acide phosphorique, en l'acidulant par l'acide azotique et ajoutant du molybdate ammonique, il se forme, surtout à chaud, un précipité jaune.

3° Lorsqu'on traite les cendres par un aide, il y a un dégagement de gaz sulfhydrique; mais ce caractère n'a pas une grande valeur, car les cendres de houille et certaines cendres végétales donnent aussi du gaz sulfhydrique dans ces conditions.

Examen des armes à feu. — Dans diverses circonstances, mais surtout après un meurtre, la justice consulte des experts et leur pose certaines questions:

L'arme a-t-elle fait feu? Depuis combien de temps?

L'arme étant chargée, de quelle époque date la charge?

Quelle poudre a été employée?

Des armuriers peuvent, par l'inspection des armes, répondre à ces questions; mais souvent on fait intervenir le chimiste. Celui-ci doit connaître la composition des différentes poudres, savoir quels sont les produits de la combustion et la nature chimique des résidus solides, ceux-ci pouvant se retrouver dans l'arme qui a fait feu.

Plusieurs espèces de poudres sont employées pour les armes à feu; la plus commune est la poudre noire ordinaire, formée de trois composants, *nitre*, *soufre* et *charbon*. Elle laisse après combustion un résidu solide, égal à 65 0/0 du poids de la poudre et formé essentiellement par du sulfate, du carbonate et du sulfure de potassium.

L'expert peut retrouver ces sels dans le canon de fusil et dans le bassinet, si l'arme est très ancienne, et il en détermine la nature. Boutigny a fait des recherches sur ce sujet, mais à une époque où les fusils à pierre et à bassinet existaient encore; aujourd'hui, ils ont disparu à peu près partout, et on ne rencontre plus que des fusils à piston ou se chargeant par la culasse, avec des cartouches métalliques ou non.

Dès qu'une arme a été saisie, il faut avoir soin d'envelopper les batteries dans une étoffe de laine et d'en boucher le canon, pour empêcher l'action de l'humidité.

L'expert examine alors l'extérieur de l'arme, et doit décrire avec détails l'état des surfaces, leur oxydation et les taches, surtout celles qui auraient l'apparence de sang; il regarde le bassinet à la loupe, ainsi que les points correspondants du canon et le dessous des batteries, pour voir s'il n'y trouve pas des traces noires ou grises, humides ou pulvérulentes, telles que celles que produit la combustion de la poudre, de petits cristaux de sulfate de fer.

Si l'arme est chargée, on la débourre, on note la couleur de la partie cylindrique des bourres, la grosseur et la couleur de la balle ou des plombs, la coloration de la poudre.

Après ce premier examen, on lave séparément le canon et les bassinets avec de l'eau distillée, on filtre sur du pa-

pier Berzélius, et, dans la solution, on cherche les sulfates, les sulfures, le fer, etc.

Si l'on trouve sur la batterie et la partie correspondante du canon une crasse d'un noir bleu, sans rouille ni sulfate de fer, l'arme a tiré depuis deux heures au plus.

Quand la crosse est moins foncée, que les eaux de lavage renferment des traces de fer, mais qu'on ne trouve encore ni rouille ni sulfate de fer, c'est que l'arme a été déchargée depuis plus de deux heures et moins de vingt-quatre heures.

Lorsqu'on trouve de petits cristaux de sulfate de fer et de la rouille, que l'eau de lavage est chargée de rouille, l'arme a été tirée depuis plus de vingt-quatre heures et depuis dix jours au plus.

Enfin, s'il n'y a plus de sel de fer, mais seulement beaucoup de rouille, c'est que la décharge remonte à plus de dix jours et jusqu'à cinquante jours au plus.

Quand on a rechargé une arme aussitôt après qu'un coup de feu a été tiré, et sans que le canon ait été lavé, la partie des bourres qui touchent le canon est d'un noir gris pendant les quatre premiers jours; cette couleur va ensuite en diminuant; après quinze jours, elle est grise et se conserve ainsi. Dans ce cas, les eaux de lavage contiennent un sulfate.

Si l'arme a été lavée et séchée avant d'être rechargée, les bourres deviennent, dans leur partie cylindrique, d'un jaune d'ocre après un à deux jours, d'un rouge prononcé les jours suivants, et la coulenr est celle de la rouille vers le sixième jour.

Il est évident que, avec les armes à piston, tous les anciens caractères tirés du bassinet disparaissent, mais ceux tirés de l'examen du canon persistent.

Quant aux fusils qui se chargent par la culasse avec des cartouches métalliques ou non, ils ne peuvent plus offrir ces caractères de coloration, soit de la bourre, soit de la poudre, qui étaient si utiles.

Le problème se complique de plus en plus et devient parfois presque insoluble, si l'on a remplacé la poudre ordinaire par la poudre blanche au ferro-cyanure, ou par le fulmi-coton.

La *poudre au cyanoferrure* (cyanure jaune, sucre et chlorate) est blanche; elle ne produit pas de sulfate; elle ne noircit pas les bourres et laisse un résidu incolore chargé de chlorure de potassium. Elle oxyde d'une manière générale les armes où on l'a brûlée.

Le *coton-poudre* ne renferme pas non plus de produit sulfuré; s'il a été bien préparé et bien séché, il brûle sans résidu, ou tout au plus il laisse une trace de charbon. Le fulmi-coton est parfois nitré; dans ce cas, on pourrait avoir un résidu de carbonate alcalin.

Si le coton-poudre avait été mal lavé, l'acide azotique ou ses produits de décomposition détermineraient une oxydation plus ou moins étendue; quelquefois il se forme des vapeurs acides et même cyaniques, dont l'odeur se conserve longtemps après que l'arme a été déchargée.

Les *picrates* ont été aussi recommandés pour faire des cartouches, même pour de petites armes, et pour cela on les a mélangés à de l'azotate potassique; on a même fait des poudres avec du salpêtre, du charbon et des picrates. Ici, la combustion pourrait laisser dans le canon un résidu solide, très alcalin et, dans certains cas, cyanique, ou un mélange de charbon et de carbonate potassique; la cartouche et ses débris seront noirs, par suite de la combustion incomplète des éléments de l'acide picrique.

On le voit, c'est une question difficile que celle de l'examen des armes à feu, elle comporte des recherches variées, fondées sur la connaissance parfaite de toutes les poudres employées de nos jours, de leur composition et des produits de la combustion.

CHAPITRE X

EXPERTISES CHIMIQUES EN MATIÈRE CORRECTIONNELLE

Dans les chapitres précédents, nous avons traité toutes les questions qui se rattachent à la médecine légale; mais en dehors des crimes d'empoisonnements, des meurtres ou d'attentats divers, il est une foule de cas où la justice, le commerce, l'administration s'adressent aux chimistes pour reconnaître les délits de fraude.

Les affaires qui peuvent se présenter sont si nombreuses et si variées qu'il faudrait un gros volume pour examiner les plus importantes avec quelques détails. D'ailleurs ces sujets sont traités dans des ouvrages spéciaux et particulièrement dans l'ouvrage magistral de Chevalier et Beaudrimont [1].

Nous ne traiterons ici que certaines questions, choisies parmi celles qui se présentent devant les tribunaux et qui nécessitent des procédés analytiques particuliers et des manipulations spéciales.

§ 1. — De l'altération des écritures.

Les faux en écriture consistent à enlever tout ou partie d'une chose écrite, un ou plusieurs mots, une ou plusieurs lignes dans une pièce quelconque.

1. *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales.*

Les faux sont en *écriture publique* ou *privée* selon qu'ils portent sur des *actes publics* (passeports, diplômes, registres de l'état civil, billet de banque, faux timbres, etc.) ou sur des *actes privés* (bons de toute nature, valeurs commerciales, lettres de change, titres de chemin de fer ou de rentes, actes notariés, testaments, etc.).

Les moyens auxquels les falsificateurs ont généralement recours sont le *grattage* ou le *lavage* à l'aide d'agents chimiques, tels que chlore et hypochlorites, acides divers (chlorhydrique, oxalique, citrique, etc.), d'où il résulte deux sortes de recherches, en rapport avec le moyen employé. Toute pièce écrite soupçonnée d'altération doit être soumise à un examen physique et à un examen chimique.

Examen physique. Pour reconnaître le grattage du papier, on place l'acte suspect entre l'œil et une vive lumière, en même temps qu'on regarde attentivement, même à la loupe, afin de reconnaître s'il y a eu des écritures enlevées. Le papier, aminci dans les points grattés, offre une demi-transparence ou des marbrures; il peut aussi présenter des parties déchirées, égratignées, une différence de couleur sur différents points.

On examine si l'écriture est bien la même partout, si elle est également pleine ou si les traits n'en sont pas élargis (ont bavoché), comme quand on écrit sur du papier non collé; cela indique ou un papier mal collé, ou un papier gratté où la sandaraque n'a pas agi suffisamment pour remplacer le collage. Un effet contraire peut se produire si la couche de résine est trop forte; les traits sont alors plus resserrés et plus minces.

Si le papier présente des taches, il faut s'assurer qu'elles n'ont pas été faites à dessein, pour imiter le papier vieux et enfumé; les taches brunes plus ou moins foncées produites par la fumée et l'humidité sont indélébiles par le chlore même; à l'endroit des taches, le papier est attaqué et devient souvent friable. Les taches provenant d'un lavage ont l'aspect d'auréoles à cercles plus ou moins colorés. Si l'acte a été fait sur papier timbré, il faut vérifier ses dimensions et l'exactitude du timbre.

Un des bons moyens de faire reparaître l'écriture enlevée

par lavage à l'aide des agents chimiques ou par le temps et l'humidité consiste dans l'emploi de la chaleur.

D'après M. Coulier, la pièce, placée entre les plis d'un papier à filtrer, est chauffée modérément à l'aide d'un fer à repasser, plus particulièrement à l'endroit des taches.

M. Warmé chauffe plus fortement avec le fer, après avoir mouillé avec de l'alcool le papier suspect, placé entre des doubles de papier ordinaire également mouillé d'alcool.

On peut ainsi faire ressortir en jaune roux tous les traits de plume qui n'auraient pas été parfaitement enlevés. La chaleur peut aussi faire apparaître des auréoles et des cercles sur les parties lavées; des papiers blancs en apparence ont offert, par l'application du fer chaud, une teinte jaune signalant des lettres, qu'on rend plus apparentes et souvent lisibles en les imbibant avec une solution de tannin ou une infusion de noix de galle.

Lassaigne et Chevallier, au lieu d'employer un fer chaud, se contentaient de présenter le papier au feu d'un fourneau, en évitant de le trop chauffer, mais assez pour lui faire prendre une teinte jaune chamois tendre; s'il y a eu une écriture enlevée par lavage, celle-ci reparaît aussitôt.

Examen chimique. — L'*emploi de l'eau distillée* est très utile dans beaucoup de cas; par exemple si le papier a été gratté et collé partiellement ou couvert de sandaraque, ce qui lui donne une physionomie particulière. Ce collage enlève de la blancheur au papier; d'un autre côté, il a été aminci par le grattage ou le lavage, et il absorbe l'eau plus facilement sur ces points.

Pour faire agir l'eau, on place la pièce suspecte sur une feuille de papier blanc ou mieux sur une plaque de verre; on mouille peu à peu toutes les parties, en examinant ce qui se passe. En absorbant l'eau, les parties grattées deviennent demi-transparentes, et l'on peut suivre les contours des lettres ou chiffres enlevés.

Par l'eau, on peut aussi reconnaître les matières acides, alcalines, ou les sels qui peuvent exister sur le papier à l'endroit des taches; on les recouvre avec de l'eau qu'on laisse en contact dix à quinze minutes; on enlève l'eau

avec une pipette, et on examine les produits dissous. Comme contrôle, on opère de même sur une autre partie du papier qui n'est ni tachée ni blanchie.

Si le texte primitif a été écrit avec une encre acide sur un papier contenant un carbonate, l'encre, en attaquant le carbonate de chaux, a aminci le papier, et, si ensuite le faûssaire a enlevé l'encre, ce lavage est dénoté par la demi-transparence que l'eau communique au papier.

On a recours à l'*alcool* pour reconnaître si le papier gratté a été recouvert d'une matière résineuse destinée à empêcher le papier de boire l'encre (l'écriturè de bavocher). On imbibe d'alcool la partie qu'on suppose grattée; la résine (sandaraque) se dissout, et l'écriture alors s'élargit. En plaçant le papier mouillé d'alcool entre l'œil et la lumière, son amincissement sur certains points signale le travail du faussaire.

Certains individus, pour mieux masquer l'opération, mettent en usage à la fois la colle et la résine; mais alors l'emploi successif de l'eau et de l'alcool fait de même découvrir la fraude.

Les *papiers réactifs* (de tournesol, de mauve, de dahlia) servent à reconnaître si un papier a été lavé soit par une liqueur acide, soit par une solution alcaline.

On applique sur la pièce suspecte, mouillée d'abord, une feuille de papier joseph et par-dessus une autre feuille de papier réactif; le tout est placé entre deux mains de papier et pressé entre deux planches; après une heure, on regarde si la couleur du papier réactif a été modifiée en tout ou en partie. Les acides colorent en rouge, les alcalis en bleu le tournesol, et en vert la mauve et le dahlia.

Si l'on tient à déterminer la nature de l'acide ou de l'alcali, on remet le papier en contact avec de l'eau distillée, et ce liquide est essayé par les réactifs appropriés.

Lorsqu'un papier a été lavé au *chlore* ou avec des hypochlorites, il peut être imprégné d'acide chlorhydrique que l'eau lui enlève; cette liqueur précipite en blanc par l'*azotate d'argent*.

Certains réactifs, tels que le *tannin*, l'*acide gallique*, l'*infusion de noix de galle*, le *cyanoferrure de potassium*, l'*acide*

sulfurique et les *sulfures alcalins*, sont employés avec avantage pour faire reparaître les écritures enlevées par un lavage.

La *vapeur d'iode* a été appliquée par Lassaigne et Chevallier pour la recherche des faux en écriture. Le papier exposé à la vapeur d'iode pendant quelques minutes présente une coloration uniforme, jaunâtre si la surface n'a été taché par aucun liquide; dans le cas contraire, la partie qui a été mouillée se distingue par une teinte différente et bien circonscrite.

Les papiers à la mécanique et *à la fécule* présentent des réactions tellement sensibles qu'on peut, par leur couleur, distinguer la portion du papier qui a été mouillée par l'alcool de celle qui l'a été par l'eau. La première prend une teinte *bistre;* celle obtenue en présence de l'eau est d'un *bleu violacé.*

Les papiers à la cuve ou à la main sont collés à la gélatine, et la vapeur d'iode les colore en *jaune*, même en présence de l'eau.

Lassaigne a indiqué des caractères pour reconnaître si un acte a été écrit entièrement avec la même encre.

Si l'encre était faite avec du sulfate de fer, de la noix de galle et de la gomme, les caractères, touchés avec l'acide chlorydrique ou l'acide oxalique, s'affaiblissent et disparaissent peu à peu, sans qu'il s'y développe de couleur particulière.

Les caractères rougissent avant de se décolorer, lorsque l'encre contient du campêche; ils bleuissent ou verdissent si le bleu de Prusse entre dans la composition.

Encres indélébiles. Papier de sûreté. — Nous venons de voir qu'on peut reconnaître dans beaucoup de cas les falsifications des écritures; on a cherché à les prévenir dans l'intérêt de tout le monde et particulièrement du trésor : de là l'usage d'encres indélébiles et de papiers dits de sûreté.

Les encres indélébiles ont presque toutes pour base l'encre de Chine ou le noir de fumée, que les acides n'enlèvent pas. Elles sont d'un emploi difficile, et on y a généralement renoncé.

On préfère l'usage des papiers de sûreté; on en connait

un assez grand nombre; mais celui qui a paru remplir les conditions les meilleures est le papier de M. Em. Grimpé, fondé sur l'impression, avec de l'encre grasse d'une part et de l'encre délébile de l'autre, de dessins microscopiques dont la reproduction est impossible.

Encres de sympathie. — Les encres sympathiques sont des liquides qui permettent de tracer sur le papier des caractères incolores et qui ne deviennent visibles que sous l'influence de la chaleur ou d'agents chimiques.

Comme on les emploie pour des correspondances secrètes et dans un but coupable, la justice a parfois intérêt à les connaître et en appelle aux experts, pour rechercher ces sortes d'écritures, soit sur des papiers blancs, soit entre les lignes d'un écrit ou imprimé quelconque.

Les substances employées pour faire des encres de sympathie sont très nombreuses; on emploie des matières organiques (jus de plantes, etc.) ou des sels métalliques, incolores, qui se colorent par l'action seule de la chaleur; ce genre d'écritures est trop facile à découvrir, et on se sert de préférence de solutions salines incolores qui ne deviennent visibles que par l'action d'un réactif faisant naître un composé nouveau et coloré.

La plus anciennement connue des encres sympathiques fut la solution aqueuse, étendue, de *chlorure de cobalt* (on peut la remplacer par l'acétate et l'azotate de cobalt), mêlée de 1/4 de sel marin; l'écriture invisible apparait en bleu par l'application d'une légère chaleur, puis disparaît à mesure que le sel de cobalt reprend de l'eau.

Si l'on ajoute du *chlorure de fer* au sel de cobalt, les caractères apparaissent en vert par la chaleur.

Les sels de *nickel* donnent aussi une encre qui devient verte lorsqu'on chauffe le papier.

Les sels métalliques incolores, ou des matières organiques qui se colorent par d'autres solutions, sont plus employés et ne se reconnaissent que par les réactifs appropriés.

Les sels solubles de *plomb* ou de *bismuth* donnent des caractères invisibles, qui noircissent au contact de l'hydrogène sulfuré ou d'une solution de sulfure alcalin. Les

caractères tracés par un sel ferreux deviennent noirs par la noix de galle et bleus par le ferrocyanure de potassium; il se forme de l'encre ou du bleu de Prusse.

Inversement, une écriture faite avec une faible décoction de *noix de galle*, d'*écorce de chêne*, de *sumac*, et de tout suc végétal contenant du tannin, deviendra noire au contact d'un sel de fer; et, si l'on a écrit avec une solution étendue de cyanure jaune, le sel de fer produira des caractères bleus.

Le *sulfate de cuivre* en solution très étendue donne une écriture qui se montre en bleu, sous l'action des vapeurs ammoniacales.

L'*acide sulfurique étendu* est une encre sympathique qui, par la chaleur, charbonne et colore en noir le papier à l'endroit de l'écriture.

Avec les sucs végétaux (jus d'oignon, de navet, etc.) on trace des caractères invisibles; mais, en chauffant le papier, il arrive que celui-ci se brûle avant ou après la matière ajoutée; dans le premier cas, les parties écrites apparaissent en blanc sur fond noir; dans d'autres cas, qui est le plus ordinaire, les caractères sont jaune brun ou noirs sur fond blanc.

Lorsqu'on a mission de rechercher sur un papier une écriture par encre sympathique, on agit comme suit :

1° On chauffe le papier avec précaution, et il peut se produire une coloration qui rende facile la lecture de la pièce.

2° Si la chaleur n'a rien produit, on expose le papier à l'action de la vapeur d'eau, pour l'humecter sans le mouiller, et on le soumet à un dégagement de gaz sulfhydrique, qui colore les caractères tracés avec une substance métallique. Les sels de plomb et de bismuth donnent des traces noires; ceux de cadmium et d'arsenic apparaissent en jaune, l'antimoine en rouge.

3° Si ce moyen n'a pas donné de résultat, on peut soupçonner la présence d'un sel de fer ou de cyanoferrure; alors, sur une faible portion du papier, on passe avec un petit pinceau imbibé soit de cyanure, soit de sulfate ou chlorure de fer, tantôt sur un point, tantôt sur un autre, en évitant de superposer les réactifs.

On essayera aussi l'action d'une solution de tannin, l'ammoniaque.

4° Quand la chaleur et les réactifs n'ont rien donné, on a recours alors aux moyens mécaniques.

On examine si, dans certaines parties du papier, il y a un tracé quelconque, qui peut se signaler par un aspect terne ou luisant.

On humecte avec soin le papier placé sur une lame de verre, on le recouvre avec une autre lame, et on le regarde par transmission; on peut ainsi lire des caractères qui auraient été tracés par une poudre incolore délayée dans une solution de gomme ou de mucilage, car ce tracé, en augmentant l'épaisseur du papier, laisse plus difficilement passer la lumière.

Dans le cas où l'on pourrait soupçonner que des substances glutineuses auraient été employées pour tracer un corps d'écriture, on aurait recours à des poudres colorées très fines, que l'on ferait tomber sur le papier à l'aide d'un tamis de soie. Cela fait, on recouvre d'une autre feuille et on presse; la poudre se colle sur les tracés, qu'elle colore; sur le reste de la feuille, la poudre non adhérente tombe quand on la secoue. Si l'adhérence de la poudre colorée n'a pas eu lieu par simple pression, on peut y joindre l'action de la chaleur, en promenant un fer à repasser sur la pièce doublée de papier buvard.

§ 2. — Altération des monnaies et alliages précieux.

Dans tous les pays, les monnaies et les alliages précieux sont établis à des titres fixes, afin d'empêcher les fraudes qui compromettraient la fortune publique.

De tout temps on a falsifié les monnaies; malgré les peines les plus sévères contre les faux-monnayeurs, cette coupable industrie n'a pu s'éteindre.

Nous ne nous occuperons que des alliages d'or ou d'argent, les seuls qui puissent tenter les fraudeurs.

Les monnaies d'or et d'argent sont au titre de 900 millièmes de métal pur pour 100 millièmes d'alliage, avec une

)lérance de 2 millièmes par gramme d'or et de 3 millièmes our l'argent.

Ces monnaies ont en outre un poids et un diamètre dé- ;rminés; la densité des monnaies varie pour les pièces 'or de 17,222 à 17,595, et pour les pièces d'argent de 10,257 10,306.

La vérification de ces données, jointe aux autres carac- ;res physiques (couleur, odeur, toucher, dureté, sonorité),)it faire l'objet de premières recherches de l'expert chargé ɔ vérifier si des monnaies sont vraies ou fausses.

Voici un petit tableau qui résume le poids et le diamètre ɔs pièces françaises :

MONNAIES	POIDS EXACT DU DROIT EN GRAMMES	DIAMÈTRE OU MODULE
	Or.	
	Grammes.	Millimètres.
De 100 fr.	32 ,258	35
De 50 fr.	16 ,125	28
De 20 fr.	6 ,451	21
De 10 fr.	3 ,225	19
De 5 fr.	1 ,612	17
	Argent.	
De 5 fr.	25	37
De 2 fr.	10	27
De 1 fr.	5	23
De 50 cent.	2 ,50	18
De 20 cent.	1	15

Les fausses *monnaies d'or* peuvent être distinguées en eux types : 1° celles qui contiennent moins d'or et plus 'alliage que le titre légal; 2° celles composées d'alliages trangers recouverts d'or.

L'examen des fausses pièces de la première espèce est ne véritable analyse, qualitative et quantitative, et nous ɔnvoyons pour la marche à suivre aux ouvrages de chimie t d'analyse chimique.

Les fausses monnaies de la deuxième catégorie sont principalement les pièces d'or *fourrées* d'argent ou de platine, car la différence de prix de ces trois métaux offre aux faussaires de l'avantage à fabriquer des pièces d'or fourrées ou d'argent dorées (le gramme d'or vaut 3 fr. 44; l'argent fin, 0 fr. 22, et le platine pur, 1 franc).

Tantôt les pièces sont *doublées*, c'est-à-dire que les deux surfaces et le cordon d'une bonne pièce sont sciés et reportés sur un flan d'un autre métal ou d'un alliage, composé de façon à produire une pièce dont le poids est équivalent à celui de la monnaie imitée.

L'examen d'une coupe de la pièce montre que la surface seule est en or; on détermine alors par les moyens chimiques la nature du métal ou de l'alliage étranger.

Si des pièces d'argent avaient été dorées, leur apparence pourrait tromper d'abord, mais le poids ferait soupçonner la fraude, facile à démasquer par une observation un peu attentive; l'effigie des pièces d'argent est toujours, pour un même règne, tournée en sens inverse de celle des pièces d'or.

Un genre d'altération des monnaies d'or consiste à les ronger par un liquide qui leur enlève sur toutes les parties de leur surface une égale quantité de matière. On reconnaît cette fraude à différents caractères : le poids de la pièce inférieur au poids droit et le toucher plus rugueux qu'elles ont; par l'examen à la loupe de la surface, alors comme chagrinée, et enfin par l'analyse chimique, car le liquide rongeur a surtout enlevé de l'or.

Les fausses *monnaies d'argent* sont soumises aux mêmes altérations que celles d'or. Les unes sont formées d'un alliage moins riche en argent et contiennent plus de cuivre; les autres sont faites avec des métaux autres que l'argent.

Pour les premières, il n'y a que l'analyse chimique qui donne la preuve certaine de la fraude.

Les autres sont fabriquées avec différents métaux seuls ou alliés : soit l'étain seul; les alliages d'étain et d'antimoine, d'étain et bismuth, d'étain et plomb, d'étain et zinc; soit le plomb seul; les alliages de plomb et d'antimoine, de plomb et de zinc; d'étain, de plomb, d'antimoine et zinc. Ce

sont surtout le maillechort et l'argentan (Packfund) à base de nickel, qui possèdent le plus la couleur, l'éclat et la dureté de l'argent.

Un maillechort américain avec lequel on fabrique des vases et ustensiles qui simulent tout à fait l'argent n'en renferme pourtant que 1/100 environ.

Le plus souvent, les pièces fausses sont formées d'un métal étranger ou d'un alliage argenté; ces pièces sont faciles à reconnaître par la coupe, dont la couleur différente tranche sur celle de l'argent. Il en est de même pour les pièces fourrées; mais ce caractère fait défaut pour les alliages qui ont la couleur et l'éclat de l'argent.

Comme les dimensions des pièces fausses sont les mêmes ordinairement que celles des bonnes, le poids peut servir à les faire reconnaître; il en est de même de la densité et de la sonorité.

Tous les caractères physiques servent plutôt de contrôle à l'analyse chimique que de moyens directs de reconnaître les pièces fausses.

§ 3. — **Fibres textiles.**

Les tiges et autres organes des plantes fournissent une grande quantité de fibres; mais le nombre de celles dites textiles est très limité; des recherches nouvelles pourront l'accroître.

Nous ne pouvons faire, dans cet ouvrage restreint, l'histoire naturelle et industrielle des tèxtiles; nous indiquerons seulement les procédés chimiques et autres propres à les reconnaître et à distinguer les mélanges, soit des fibres végétales entre elles, soit avec les fibres de nature animale, comme la laine et la soie.

Les fibres végétales les plus importantes sont :

Le *lin commun* (Linum usitatissimum);

Le *chanvre* (Cannabis sativa);

Le *coton* (Gossypium);

Le *china-grass* (Urtica nivea) ou ortie de Chine;

Le *jute* (Corchorus capsularis), chanvre du Bengale;

Le *Phormium* ou lin de la Nouvelle-Zélande (Phormium tenax);

Le *chanvre de Manille* ou *Abaca* (Musa textilis).

Puis viennent le *crin végétal* d'Afrique (Chamærops humilis), les *mauves* textiles, le *pina* ou *pigna* (Bromelia ananas), le *pite* ou chanvre d'Haïti (Agave), le *sparte* (Spartium).

Les fibres végétales se distinguent des fibres animales par les moyens suivants :

1° Une solution de potasse à 10 0/0 dissout la laine et la soie à l'ébullition ; les fibres végétales restent intactes.

2° Chauffés avec bichlorure d'étain, les tissus végétaux sont noircis, les autres non.

3° La liqueur de Schweitzer dissout les fibres végétales et surtout le coton, même la soie, mais non la laine.

4° Le chlorure de zinc, solution à 60° Baumé, dissout à l'ébullition la soie, sans toucher aux autres fibres ; le résidu lavé et traité par la solution de potasse cède la laine s'il y en avait.

5° L'ammoniure de nickel dissout la soie et non la cellulose.

6° Le plombate de soude colore en noir les fibres de laine et non celles de soie.

Les fibres végétales se distinguent entre elles, savoir :

1° Le coton se distingue par une solution de potasse à 50 0/0 qui ne le colore pas et qui jaunit le chanvre et le lin.

2° L'acide sulfurique convertit le coton en mucilage ; le lin et le chanvre deviennent diaphanes.

3° Par l'acide azotique azoteux, le chanvre devient jaune pâle, le lin prend une légère teinte rose ; le phormium se colore en rouge de sang, d'une manière persistante (Ad. Vincent).

4° Un trempage de quelques instants dans l'eau chlorée, puis dans l'ammoniaque, colore les fils de phormium en rouge violacé, ceux de chanvre en rose faible, non ceux de lin (Ad. Vincent).

Le jute et presque tous les autres textiles se colorent, comme le phormium, par le chlore et l'ammoniaque, mais

ce réactif est néanmoins précieux pour la séparation de ces différentes fibres en général, d'avec le lin et le chanvre en particulier.

Comme moyens généraux de distinguer les fibres végétales des fibres animales, on a la chaleur, qui brûle les premiers rapidement et avec flamme, tandis que les autres brûlent mal en formant un charbon volumineux et dégageant une odeur de corne grillée; on peut opérer à la flamme d'une bougie. Si on les calcine dans un tube, la soie et la laine dégagent des vapeurs alcalines bleuissant le tournesol rougi; les textiles végétaux, des vapeurs acides rougissant le tournesol bleu.

Les matières tinctoriales se fixent, sans mordants, sur la laine et la soie, non sur le fil et le coton; l'acide picrique, la rosalinine, la murexide peuvent servir à ces essais. Les fils, après avoir subi l'action des colorants, sont lavés à grande eau; ceux d'origine animale restent colorés; les autres se décolorent.

Malgré les procédés variés que nous venons de faire connaître, il pouvait y avoir quelquefois doute, par exemple pour le phormium avec d'autres fibres, et pour le coton; ce dernier cependant se reconnaissait parfaitement à l'aide d'un examen microscopique, tandis que les autres textiles n'avaient fourni par le microscope que des données peu précises.

Il est bien établi que, jusqu'à ce jour, les seuls textiles d'une grande valeur sont le lin et le chanvre, puis en troisième ligne le coton; tous les autres, qui ont paru rivaliser ou surpasser en finesse et en force le lin ou le chanvre, n'ont pu résister aux agents destructeurs, l'air, l'eau, la chaleur.

Le lin et le chanvre sont les plus réfractaires à la décomposition, mais non d'une manière égale; les variations de chaleur et d'humidité les influencent différemment, ce qui tient au diamètre des fibres : le chanvre plus gros a 1/20 à 1/30 de millimètre, le lin plus fin de 1/45 à 1/55. Par suite leur dilatation et leur contraction différentes entrainent des déformations dans les tissus où ils sont mélangés, ce qui détermine leur rupture. De là deux questions importantes pour le commerce et pour la marine : 1° reconnaître si un

tissu est formé exclusivement de lin ou du chanvre, ou s'il y a mélange; 2° distinguer le mélange du lin ou du chanvre avec le phormium, le jute et les autres fibres analogues.

Ce problème a été résolu par M. Vétillard à l'aide de l'examen microscopique des diverses fibres, soit en long, soit par coupes perpendiculaires à l'axe des fils, en mettant en outre à profit certaines réactions chimiques. La marine, qui a un si grand intérêt à n'acheter que du lin ou du chanvre, dans ses cordages et ses voiles, s'est empressée d'adopter le procédé Vétillard.

Pour exécuter cette méthode dans tous ses détails avec succès, il faut être muni d'un outillage particulier; nous allons faire connaître : 1° les ustensiles et les réactifs dont on doit être muni; 2° la préparation des fils et des coupes; 3° enfin les images microscopiques à obtenir.

1° Les instruments nécessaires :

A. Un microscope composé grossissant de 250 à 300 fois et muni de tous ses accessoires.

B. Rasoir ou scalpel très tranchant pour faire les coupes (on peut employer aussi les microtomes).

C. Etau à main, mâchoires creusées de façon à présenter une cavité cylindrique lorsqu'elles sont fermées.

D. Loupes d'horloger, montées.

E. Micromètre quadrillé pouvant s'introduire dans l'oculaire du microscope.

F. Deux petits flacons, compte-gouttes.

2° Les réactifs et préparations :

A. Si l'on désire désagréger les faisceaux fibreux et leur enlever l'encollage, puis blanchir les fils trop écrus, on fait usage des deux solutions suivantes :

SOLUTION ALCALINE

Eau.....	4 à 5 parties.
Carbonate de soude cristallisé.....	1 partie.

Soit 20 0/0 de sel alcalin.

LIQUEUR DÉCOLORANTE

Chlorure de chaux.....	10 grammes.
Eau.....	1 litre.

ici les procédés qui ont été indiqués dans ces derniers temps pour déceler les fraudes que l'on fait subir au beurre naturel. Il est entendu que nous ne nous occuperons que de la sophistication par les corps gras (axonge, suif, oléomargarine). Quant aux autres substances qui auraient pu être employées, elles resteront, comme résidu, après un traitement suffisant du beurre suspecté par l'éther et seront examinées par les procédés connus.

M. Hehner a indiqué une méthode d'essai qui repose sur la propriété que possèdent les acides gras du beurre (butyrique, caproïque, etc.) d'être partiellement solubles dans l'eau bouillante, tandis que les acides des autres corps gras (stéarique, palmitique, etc.) y sont tout à fait insolubles. Après avoir épuisé par l'eau bouillante les acides provenant de la saponification d'un poids déterminé de beurre, 4 grammes par exemple, par une lessive alcoolique de potasse ou de soude, et répété la même opération sur un certain nombre d'échantillons, M. Hehner a admis que tout beurre qui fournit plus de 88 0/0 d'acides insolubles dans l'eau bouillante doit être considéré comme fraudé par l'addition d'une autre substance grasse.

Le beurre naturel exige pour sa saponification une quantité d'alcali plus considérable que celle que l'on doit employer pour saponifie les autres graisses ; on peut dire d'une manière générale que cette quantité est d'autant plus grande que la graisse contient plus d'acides à poids moléculaire peu élevé [1].

On considère qu'un beurre a été falsifié quand la quantité d'alcali neutralisée par ces acides est inférieure à un poids moyen déterminé par un grand nombre d'expériences (221 à 232 milligrammes de potasse pour 1 gramme de beurre).

1. 56 grammes de potasse caustique, ou 40 grammes de soude caustique, saturent :

Acide butyrique	88 grammes.
Acide caproïque	116
Acide margarique	270
Acide oléique	282
Acide stéarique	284

Mais ces méthodes, que nous n'avons fait qu'indiquer, ne présentent aucun degré de précision; elles ne peuvent fournir que des indications, ce qui se comprend aisément, puisque le beurre naturel présente dans sa composition des différences très notables.

On a indiqué le point de fusion comme moyen de reconnaître les altérations du beurre; mais ce point de fusion est variable, de sorte que cette détermination est assez difficile.

M. Jaillard d'abord, et ensuite M. Husson, ont publié récemment des procédés plus rigoureux d'analyse ou d'examen, ayant pour but de reconnaître les altérations frauduleuses du beurre.

Le procédé de M. Jaillard repose sur les caractères microscopiques propres au beurre frais comparés à ceux des autres corps gras d'origine animale qu'on peut mélanger avec le beurre.

Pour savoir si le beurre a été falsifié, on en met une parcelle entre deux plaques de verre et on l'examine avec un microscope d'un grossissement de 450 diamètres. Si le beurre est pur, on ne voit que des globules gras dont les dimensions varient de 1 centième à 1 millième de millimètre; si le beurre est falsifié, on distingue, au sein des globules, des arborisations cristallisées qui proviennent de la fusion des éléments des graisses.

Le procédé de M. Husson, de Toul, diffère du précédent; à cause de son importance, nous croyons devoir le transcrire ici *in extenso* (*Le lait, la crème et le beurre*, par Husson, librairie Asselin).

« On fait fondre avec précaution à la flamme d'une lampe à alcool, dans un tube à essai, un gramme de beurre, de suif ou d'axonge, avec 10 grammes de glycérine.

« En agitant fortement, on obtient une émulsion qui se sépare lentement, ce qui permet de la traiter par un mélange de 10 grammes d'alcool à 90° et d'une quantité égale d'éther à 66°. Le tout est placé dans un bain-marie maintenu à 25°.

« Par le repos, le liquide se sépare en deux couches à

forme de spatule; lignes transversales très fines (fig. 72).

Le *china-grass* présente des fibres isolées, plus grosses

Fig. 71. — Fibre de lin.

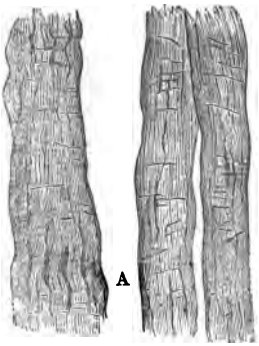


Fig. 72. — Fibres de chanvre.

que les deux autres, pointes larges, lignes et stries fines dans tous les sens, souvent obliques (fig. 73).

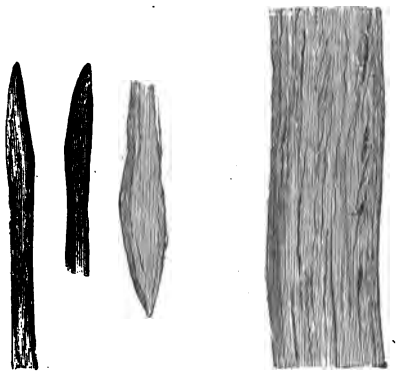


Fig. 73. — Fibres de china-grass.

Le *jute* a les fibres en faisceaux, jaunes; canal intérieur très apparent, bords irréguliers à bourrelets sinueux (fig. 74).

parence glaireuse, l'autre nageant à la surface et ayant l'aspect demi-fluide.

« Les dépôts obtenus avec le suif et l'axonge augmentent de valeur.

« L'examen microscopique servira à différencier ces substances. »

Le premier dépôt formé avec le suif montre, au microscope, des cristaux bien caractérisés de stéarine (fig. 88); ce

Fig. 88. — Cristaux de stéarine dans le beurre.

sont de petites masses rondes ou elliptiques d'où partent des aiguilles raides qui donnent à ces cristaux l'aspect d'oursins ou de hérissons.

Lorsqu'on s'est servi de graisse de veau, tous ces cristaux n'ont pas la même netteté; on voit comme des écailles pavimenteuses, d'où partent les aiguilles que nous venons de décrire; à côté, on observe quelques cristaux de margarine, sous forme de petits plumasseaux isolés ou pris dans des globules gras.

Avec l'axonge, on observe également des sortes de globules polyédriques, globules gras à demi figés et comprimés, qui ont l'aspect de paillettes, et au milieu desquels, avec un fort grossissement, on remarque quelques cristaux très fins de margarine.

Si l'on s'est servi, pour cette falsification, de saindoux mal préparé, on voit des débris de panne, c'est-à-dire des cellules et des vésicules adipeuses.

avec le rasoir sont bien imprégnées d'iode, on enlève l'excès de ce liquide avec les petits carrés de papier buvard, et l'on continue la suite de l'opération comme ci-dessus A.

Fig. 76. — Coton. — Fibres.

L'examen des coupes donne les images suivantes :
Le *lin* montre des polygones à côtés droits ou convexes,

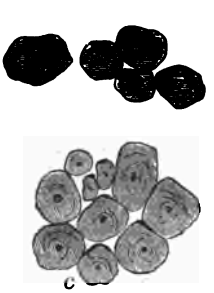


Fig. 77. — Coupes de Lin.

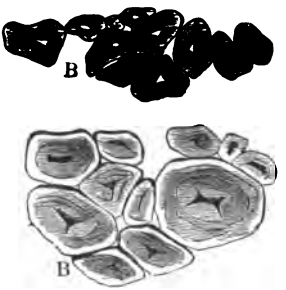


Fig. 78. — Coupes de chanvre.

isolés ou par groupes non adhérents; coloration bleue ou violette; avec un point central jaune (fig. 77).

margarine beaucoup moins nets englobés dans des traînées graisseuses. Le plus souvent, on voit le globule gras présentant l'aspect d'une goutte de vernis qui s'est fendillée en se desséchant. Avec un fort grossissement, on remarque que ce sont des cristaux infiniment petits de margarine qui simulent ces fentes.

De plus, si l'on observe la matière glaireuse qui reste au fond du vase, on remarque une quantité considérable de

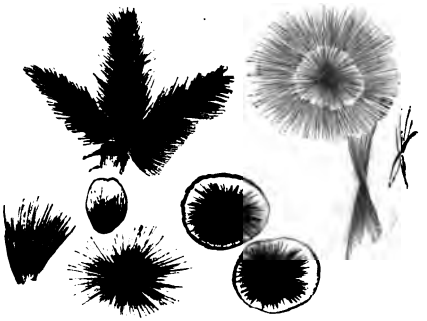


Fig. 90. — Cristaux de margarine pure isolés ou contenus dans des vésicules adipeuses.

fragments de tissus végétaux et des débris de matières colorantes qu'on peut reconnaître au microscope.

Le *curcuma* se présente sous la forme de petites masses finement granulées, souvent ovoïdes, ayant une teinte d'un jaune roux. Cette couleur se fonce et brunit en présence d'un peu d'alcali.

Le *safran* présente des débris végétaux jaune safran, qui deviennent bleus ou violets sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le *rocou* apparaît sous la forme de plaques d'un jaune roux, remplies de sortes de rognons ou noyaux plus foncés.

Enfin le *jus de carotte* est tout à fait caractéristique ; entre les cellules végétales, on remarque une masse de fragments ayant l'aspect d'aiguilles brisées d'un rouge carotte.

Les expériences que nous venons de rapporter forment

distinguer chaque fibre en particulier, servent par suite à reconnaître les mélanges, opérations toujours délicates et qui demandent de l'attention et de la pratique.

Parmi les mélanges proscrits, surtout par la marine, nous signalerons celui du lin et du chanvre; en effet, ce mélange peut donner de très mauvais résultats par l'usure inégale des deux textiles. Les faisceaux de lin se séparent facilement, tandis que ceux de chanvre conservent l'homogénéité; ces derniers, compacts, rudes, anguleux, finissent par user ou couper les fibres fines et déliées du lin.

Les coupes font distinguer la présence du lin et du chan-

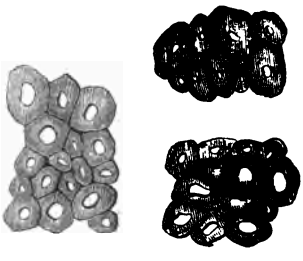


Fig. 81. — Jute. — Coupes.

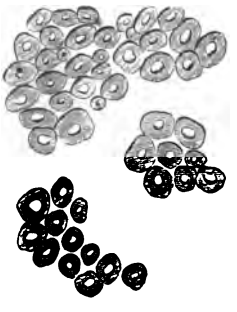


Fig. 82. — Phormium. — Coupes.

vre, soit tordus ensemble dans les fils, soit isolés dans la trame ou la chaîne des tissus; mais dans cet examen il faut prendre garde de confondre le *pied de lin* avec le chanvre. Les fibres du collet de la plante présentent des sections différentes de celles décrites; elles ont des formes irrégulières à angles arrondis et parfois rentrants; le canal intérieur est très grand; on pourrait par un examen superficiel les confondre avec le chanvre. On les distingue, en ce que les tranches ne sont pas en contact intime, ni enchevêtrées; que le périmètre extérieur n'est pas circonscrit par un filet jaune, et que l'intérieur contient un dépôt grenu, jaune qu'on ne trouve pas dans le chanvre (fig. 83).

On peut au besoin déterminer la proportion de chacun des éléments d'un mélange, à l'aide du micromètre quadrillé;

le champ aperçu se trouvera divisé en petits carrés, dans lesquels seront compris des groupes de tel ou tel textile; on comptera le nombre de carrés trouvés de chacun; puis, renouvelant le champ du microscope jusqu'à ce qu'on ait parcouru la préparation tout entière, on aura le total des carrés occupés par l'une ou par l'autre fibre; il sera facile alors d'en déterminer la proportion relative; soit par exemple 57 carrés de lin et 25 de chanvre, la somme = 82, le rapport sera $\frac{25 \times 100}{82} = x = 30{,}48$ 0/0 de chanvre mélangé au lin.

La méthode Vétillard, bien exécutée, est d'une rigou-

Fig. 83. — Pied de lin. — Coupes.

reuse exactitude et d'une grande sensibilité; c'est le meilleur procédé connu pour la recherche et la distinction des matières textiles.

Crins. — On distingue les crins noirs, les blancs, et les crins mélangés, qui contiennent souvent des poils de bœuf et des soies de porc.

Le crin noir est employé à la confection de matelats, à rembourrer des meubles, des selles, à faire des étoffes pour meubles et divers objets d'habillement et d'ameublement.

Le crin blanc sert plus particulièrement à faire des archets, des lignes de pêche; à fabriquer des étoffes, des balais, des brosses, des tamis, etc.

Les poils et les soies sont également employés à la confection de balais et de tous les articles de brosserie.

Les diverses espèces de crins ont été et sont souvent mélangés de matières d'une moindre valeur. Le crin vaut de 3 fr. 50 à 4 fr. 50 le kilogramme, tandis que le *crin végétal* ne vaut que 60 à 75 centimes. On falsifie donc le crin animal avec :

1° Le crin végétal, ou caragote, tiré du Tillandsia us-

neoïdes, broméliacée qui croit au Mexique, à la Louisiane, au Brésil, sur l'écorce des vieux arbres; les tiges du Tillandsia sont filiformes, de 2 à 3 mètres de long; elles sont dépouillées par le rouissage d'un duvet soyeux; teintes en noir, elles se confondent au premier abord avec le crin véritable;

2° La zostère, Zostera marina, naïadée fort commune sur le bord de la mer; elle a des feuilles rubanées minces, mais élastiques et assez résistantes.

Voici les caractères différentiels du crin animal et du crin végétal : le crin végétal est plat; pressé et tiré entre les doigts, il donne la sensation de points un peu gonflés de distance en distance; il brûle avec rapidité à la flamme d'une bougie.

Le crin animal est cylindrique, lisse dans toute sa longueur; il brûle lentement, comme les matières animales, comme les poils et la laine, en répandant l'odeur désagréable de corne grillée.

Chauffé avec de la potasse caustique, le crin véritable dégage de l'ammoniaque, ce que ne fait pas le crin végétal.

Traité par l'acide sulfurique concentré, le crin animal reste intact, tandis que le crin végétal ne tarde pas à se carboniser.

On substitue, dans la fabrication des balais et des brosses, diverses matières fibreuses au crin animal; c'est d'abord l'axe ligneux de jeunes tiges, du bois découpé : ce que l'on reconnaît par les mêmes moyens que le crin végétal et par l'examen à la loupe.

On substitue encore au crin la corne ou la baleine fendue et divisée en fils de la grosseur des crins; ces matières animales ne se distinguent bien que par la loupe ou le microscope.

§ 4. — Essais des vins et liqueurs alcooliques.

Peu de substances ont subi autant d'adultérations frauduleuses que le vin : on déguise la verdeur par du sucre (et des sels de plomb), on relève les vins plats par de l'alcool, on aromatise les vins sans bouquet, on les colore arti-

ficiellement, on fait des mélanges de différents vins, enfin on presse les *lies* pour en extraire un liquide qui sert de base à un vin artificiel. Parfois même, on fabrique des *vins de toutes pièces*, où il n'entre pas une seule goutte de vrai vin de raisin. La pénurie de la récolte des vins, depuis peu d'années, a donné naissance à la fabrication d'une grande quantité de vins artificiels.

Trois procédés principaux sont employés en ce moment pour faire des vins ressemblant beaucoup aux vins naturels. Le premier consiste à faire fermenter de l'eau sucrée sur du marc de raisin; le second, à remplacer, dans l'opération ci-dessus, le marc de raisin par la lie de vin; dans le troisième procédé, on soumet à l'action de la levure de bière une solution sucrée à laquelle on ajoute des raisins de Corinthe pour donner la saveur vineuse. On obtient par ces méthodes des boissons parfois assez potables, mais auxquelles il manque certains éléments du vin; les falsificateurs les y ajoutent pour obtenir l'extrait d'un vin normal, d'où la difficulté de reconnaître la fraude, surtout si l'on a coupé avec du vin naturel le produit fabriqué.

M. Paul Muller a eu recours à l'observation microscopique pour reconnaître un vin artificiel; il s'est fondé sur ce que, pour mettre en train la fermentation des vins artificiels, il faut faire intervenir la levure de bière, bien différente du ferment des vins, comme il résulte des travaux de M. Pasteur.

Les chimistes, souvent experts, sont appelés à analyser les vins. C'est un travail long et difficile, qui demande une grande pratique des opérations les plus délicates de l'analyse chimique. Nous ne pouvons qu'en donner un aperçu.

Dosage de l'alcool. — Ce principe essentiel à toute espèce de vin peut y varier beaucoup, depuis 24 0/0 jusqu'à 7 0/0. Voici quelques exemples :

Vin de	Marsala	23,83
—	Madère	20,48
—	Porto	20,00
—	Constance	18,00
—	Xérès	17,00
—	Bagnols	17,00

Vin de	Malaga	15,00
—	Chypre	15,00
—	Rivesalte	14,00
—	Lunel	13,70
—	Grave	12,30
—	Barsac	12,00
—	Champagne mousseux	11,70
—	Volnay	11,00
—	Cahors	10,00
—	Bordeaux rouge	10,00
—	Saint-Estèphe	9,75
—	Léoville	9,00
—	Sauterne	8,75
—	Château-Laffite	8,70
—	Chablis blanc	7,33
—	Bar	6,90
—	Hydromel	6,73
—	Poiré	6,70
—	Cidre	5 à 7

Un grand nombre de procédés ont été employés pour titrer l'alcool des vins; le plus simple et le plus suivi est celui de Gay-Lussac, consistant à distiller une quantité déterminée de vin et à prendre le titre alcoolique du produit

Fig. 84. — Appareil de Salleron.

obtenu à l'aide de l'alcoomètre centésimal. On se sert soit de l'alambic de Gay-Lussac modifié par Duval, ou de l'appareil construit par M. Salleron (fig. 84).

Un petit matras B sert d'alambic et est chauffé par une

lampe à alcool L; le vin à distiller est mesuré dans une éprouvette jaugée par un trait supérieur *n;* on le verse dans le matras; qu'on bouche alors avec un bon bouchon portant un tube en caoutchouc et relié à un réfrigérant R. Le liquide distillé est reçu dans l'éprouvette marquée de deux traits 1/3, 1/2, et on arrête la distillation quand on a obtenu 1/3 d'alcool hydraté, si l'on opère avec un vin ordinaire, et 1/2 si l'on distille un vin très alcoolique. On complète alors le volume primitif avec de l'eau distillée, on agite et on plonge dans l'éprouvette un petit thermomètre qui se loge dans une échancrure ménagée, puis l'aréomètre. Avec ces deux indications, il suffit de consulter la table annexée à l'instrument pour trouver la proportion 0/0 d'alcool contenu dans le vin en essai. On peut aussi la calculer par la formule de Francœur $x = d \pm 0{,}4 \times t$; $x =$ le degré cherché, d étant le degré observé à la température t, qui doit être modifié si cette température est inférieure ou supérieure à 15°, en ajoutant ou retranchant 0,4 par chaque degré en moins ou en plus.

On titre aussi l'alcool des vins à l'aide des *ébullioscopes;* ce sont des appareils fondés sur le point d'ébullition des liquides alcooliques, mélanges d'alcool et d'eau; la température d'ébullition de l'eau étant 100° à la pression normale 0 m. 76, et celle de l'alcool pur 78°, il en résulte que celle des mélanges sera entre ces deux degrés, d'autant plus rapprochée de 100° qu'il y aura moins d'alcool et *vice versa*. On doit à M. Conaty un des premiers ébullioscopes : il consiste en un simple thermomètre à mercure, à tige droite, dont l'échelle métallique et mobile porte l'indication de la quantité d'alcool correspondant au point d'ébullition des mélanges; le zéro-alcool correspond à 100°, ou à l'ébullition de l'eau pure au moment de l'expérience; le degré inférieur 100° correspond à l'ébullition de l'alcool pur.

Comme la pression atmosphérique fait varier la température d'ébullition des liquides, l'échelle est mobile, afin de ramener toujours le zéro-alcool au point où est arrivée la colonne mercurielle par l'ébullition de l'eau, au moment de l'expérience, épreuve qui doit précéder celle de l'ébullition du vin.

M. Malligand a modifié cet instrument par deux perfectionnements : il emploie un thermomètre dont la tige est coudée et horizontale, puis un réfrigérant pour condenser les vapeurs à mesure qu'elles se forment. Le liquide ne

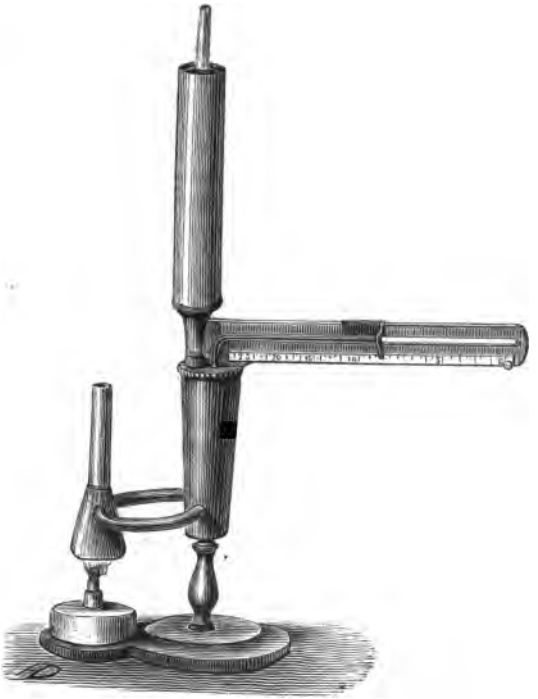


Fig. 85. — Ebullioscope de Malligand.

change pas ainsi de composition, et la colonne de mercure du thermomètre reste fixe pendant quelques instants après que l'ébullition s'est manifestée (fig. 85).

Extrait solide des vins. — On ajoute aux vins colorés de l'eau et de l'alcool; le coupage à l'eau est la fraude la plus commune : la dégustation et la distillation peuvent la faire reconnaître.

On détermine le résidu fixe de l'évaporation de 50 ou 100 grammes de vin, qu'on chauffe au bain-marie ou dans une étuve (fig. 86) à 100° jusqu'à ce que la capsule ne perde plus de son poids.

Cette méthode est défectueuse, car, durant la dessiccation à 100°, le vin s'altère; la matière extractive brunit, et les substances les plus volatiles sont entraînées par la vapeur d'eau. Il en résulte que l'extrait est dosé trop bas.

Pour diminuer cet inconvénient, MM. Pasteur, Balard et Wurtz font évaporer le vin en ajoutant la moitié de son

Fig. 86. — Etuve à air chaud.

poids de sulfate de potasse, qui joue l'office de corps diviseur, hâte l'évaporation et permet d'obtenir des poids plus exacts et plus élevés d'extraits que lorsqu'on évapore directement le vin.

On peut remplacer le sulfate de potasse par toute matière inerte parfaitement sèche, telles que pierre ponce et silice.

M. A. Gauthier [1] conseille de renoncer à cette méthode et d'opérer comme suit :

1. A. Gauthier, *La sophistication des vins,* 1877. J.-B. Baillière, Paris. Voir aussi *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, 3e volume, pages 680 et suiv.

On verse, au moyen d'une pipette jaugée, 5 centimètres cubes de vin dans un verre de montre taré, rodé sur les bords et qu'on recouvre d'un verre semblable. On pèse exactement au 1/2 milligramme.

Le verre contenant le vin est alors placé dans le vide durant deux jours en présence de l'acide sulfurique, puis deux à trois jours encore en présence d'acide phosphorique anhydre, à la température de 18 à 20°; le poids de l'extrait est alors devenu constant, on n'a qu'à peser et à calculer pour 1 litre.

La lenteur de la dessiccation et les appareils qu'elle nécessite sont un obstacle à la vulgarisation de ce moyen et en font un procédé de laboratoire.

Les vins qui ont été fraudés par addition d'eau (10 0/0 au minimum) pourront se reconnaître au poids trop faible d'extrait. Mais il faudra toujours en même temps doser l'alcool et surtout la glycérine (comme nous l'indiquons plus loin), cette matière devant diminuer d'une façon à peu près proportionnelle au poids de l'extrait et à l'importance du mouillage.

L'extrait d'un vin naturel préparé avec soin doit avoir une belle coloration rouge cerise, *être acide* et dégager une odeur franche de confiture de raisin.

Tout extrait neutre ou alcalin ferait soupçonner que le vin n'est pas naturel.

La moyenne du poids de l'extrait de vin est de 22 grammes par litre pour les vins de consommation ordinaire; d'après M. Maumené, cette quantité varie dans des limites assez étendues.

Les vins ordinaires donnent de 20 à 30 grammes; les vins fins et sucrés, de 20 à 50; les vins de liqueur, de 50 à 100.

La connaissance du poids des matières fixes des vins est fort utile, mais ne saurait avoir une valeur absolue, car un même cru varie de composition d'une année à l'autre; d'un autre côté, les vins se dépouillent plus ou moins vite d'une partie de ces principes.

M. Houdart a imaginé de doser l'extrait des vins par l'aréométrie; il se sert d'un aréomètre spécial qu'il a nommé œnobaromètre. L'auteur a dressé une table portant horizon-

talement le degré alcoolique et verticalement le degré de l'œnobaromètre; à l'angle formé par le prolongement des lignes partant des deux titres trouvés, on lit dans une case, le poids de l'extrait sec.

L'addition d'alcool, ou le *vinage*, a pour but de remonter des vins sans corps, soit naturellement, soit par suite de coupages ou d'addition d'eau. On ne peut reconnaître la fraude qu'avec difficulté; cependant le poids inférieur d'extrait de vin, le titrage du tartre, du sucre, de l'acide succinique, et surtout de la glycérine sont les éléments de cette recherche.

Lorsque l'alcool est ajouté à du vin très naturel, il peut l'améliorer et en faciliter la conservation. Aussi l'opération du vinage est-elle autorisée dans certaines conditions; il en est de même des coupages par mélange de vins.

Matières colorantes. — Les vins rouges doivent leur teinte à l'*œnoline* et à l'*œnocyanine*, matières colorantes rouge et bleue; leur teinte varie avec la proportion de ces principes colorants.

Les vins peu colorés sont souvent additionnés de vins foncés en couleur, dits *vins teinturiers* de l'Orléanais et du Midi.

Mais, outre ce procédé, les fraudeurs ajoutent aux vins des matières colorantes étrangères.

Les principales sont :

L'*Althæa rosea*, mauve noire ou de Chine; elle donne une belle couleur vineuse foncée très employée.

Les *baies de sureau* et d'*hièble*, qui fournissent un suc rouge marron passant au rouge vineux par la fermentation. La *teinte de Fismes*, très employée dans le Nord, doit sa coloration aux baies de sureau écrasées, avec de l'alun et de l'eau.

On s'en sert dans le midi de la France, en Portugal et en Espagne; le vin de Porto lui doit en partie sa coloration.

L'extrait de *Phytolacca*, d'un rouge carmin très riche.

La *cochenille ammoniacale* (carmin) est vendue sur une grande échelle pour frauder les vins.

Les sels de *rosaniline* et particulièrement la *fuchsine* (qui est souvent arsenicale); il est peu de *liqueurs colorantes* des-

Depuis quelques années, M. Laurent a construit un nouveau saccharimètre éclairé par la lumière monochromatique que donne le sel marin dans une flamme.

Ce *saccharimètre*, dit *à pénombres*, présente deux demi-disques de teinte neutre et de même intensité, lorsque l'instrument est au zéro ; un liquide actif fait changer cette égalité de teinte, et, comme dans l'appareil de Soleil, on

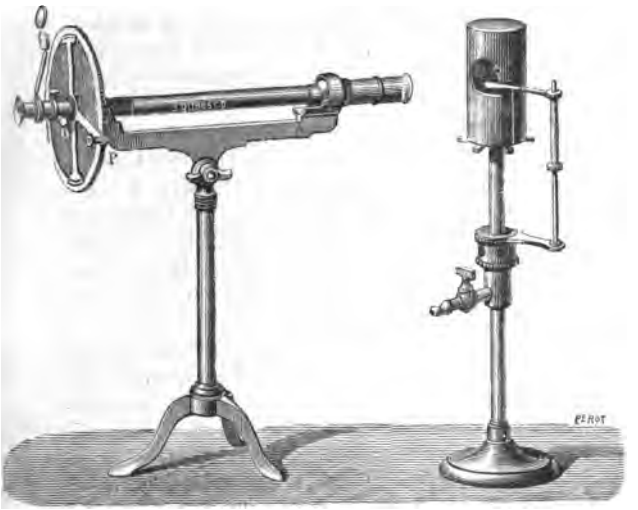


Fig. 94. — Saccharimètre à pénombres.

ramène à la teinte uniforme à l'aide du jeu de l'instrument.

Quand on a placé le tube l'observation, on voit une des pénombres d'un gris clair et la seconde d'un autre gris ; on tourne l'alidade du côté du sucre cristallisable, jusqu'à ce qu'on obtienne l'égalité des pénombres, et le nombre des divisions parcourues indique en centièmes le sucre cristallisable.

Cet instrument, quoique plus simple que le saccharimètre de Soleil, a l'inconvénient d'exiger des liqueurs com-

Pour rechercher le campêche dans le vin, on y ajoute du carbonate potassique et on chauffe, puis on additionne de quelques gouttes d'eau de chaux et on filtre. Le liquide est jaune verdâtre si le vin est naturel; il prend une *belle coloration rouge* s'il renferme du campêche.

4° Le vin rouge naturel se colore en *vert* lorsqu'on le neutralise par l'ammoniaque et qu'on ajoute du sulfhydrate ammonique. La couleur est violette s'il y a des matières colorantes.

5° Du vin rouge naturel traité par une solution de borax se colore en gris; la coloration est *lilas* s'il y a mélange artificiel (Moitessier).

M. A. Gautier, dans son livre sur *La sophistication des vins*, déclare que ces moyens peuvent donner de bons renseignements, mais ne sauraient suffire dans la plupart des cas.

L'auteur a donné une méthode dichotomique et un tableau de la marche méthodique à suivre pour déceler la nature de la couleur frauduleuse ajoutée au vin; la voici :

Tableau de la marche à suivre pour déceler les matières colorantes ajoutées frauduleusement au vin.

Préparation préalable de l'essai. — On ajoute au vin à examiner le dixième de son volume d'albumine battue avec 1 volume 1/2 d'eau. — Au bout d'une demi-heure, on filtre la liqueur et on la fait passer au ton violet par le bicarbonate sodique.

Toutes les réactions, sauf celle de l'indigo, doivent être tentées sur le liquide ainsi préparé. Les titres et les volumes des liqueurs servant de réactifs doivent être pris très exactement.

A. On met à part la liqueur vineuse obtenue après collage. On lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores.
Deux cas peuvent alors se présenter.

a. Le précipité dû au collage et resté sur le filtre est de couleur vineuse, lilas ou marron. *On passe à l'essai* B.

b. Le précipité est bleu ou violacé; on le délaye dans l'eau et on sature par carbonate alcalin. On a un mélange bleu foncé et après filtration une liqueur bleue. Une partie du précipité primitif, bouillie avec alcool, donne une liqueur *bleue* et non rosée.... *Indigo.*

B. 2 centimètres cubes du vin collé sont traités par 6 à 8 centimètres cubes de solution de carbonate alcalin au 200e.

a. Le mélange avec le carbonate vire au lilas; quelquefois il ne prend qu'une teinte vineuse ou violacée. *On passe à l'essai* C.

b. Le mélange vire au vert bleuâtre. *On passe à l'essai* L.

C. On porte à l'ébullition le mélange lilas ou vineux de l'essai répondant aux réactions B *a*.

a. L'essai reste coloré en rose ou lilas vineux. *On passe à* D.

b. Le ton vineux disparaît. *On passe à l'essai* E.

D. On traite 4 centimètres cubes de vin collé ayant répondu à l'essai C *a* par 2 centimètres cubes d'une solution d'alun à 10/100 et 2 centimètres cubes d'une solution à 10/100 de carbonate sodique cristallisé; on filtre, on examine la laque insoluble et la liqueur filtrée.

a. Laque lilas passant au rose roux. Liqueur filtrée grisâtre marron. Le bicarbonate sodique à 8/100 avive à chaud la teinte rouge..... *Fernambouc.*

b. Laque vineuse violacée. Liqueur filtrée vert bouteille, ou brun marron faible. L'ébullition avec bicarbonate donne une solution d'un beau violet. *Campêche.*

c. Laque bleuâtre ou bleu verdâtre rosée. Liqueur lilas. L'ébullition avec le bicarbonate fait disparaître la teinte. L'eau de chaux fait persister le rose à froid..... *Cochenille.*

d. Laque vert bleuâtre. Liqueur presque incolore. L'ébullition la fait passer au ton thé foncé. *Vins naturels de quelques cépages.*

E. 4 centimètres cubes de vin, ayant subi l'essai C *b*, sont traités par 2 centimètres cubes de carbonate sodique à 10/100, et l'on filtre.

a. La liqueur est d'un ton lilas ou vineux. *On passe à* F.

b. La liqueur est vert bouteille ou vert marron. *On passe à* G.

F. 2 centimètres cubes de vin collé sont traités par 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb à 15° Baumé; on agite et on filtre.

a. La liqueur passe rose... *Phytolacca.*

b. La liqueur passe jaunâtre ou de teinte rousse..... *Betterave.*

G. La laque alumineuse obtenue par l'essai E *b* était :

a. Bleu foncé. *On passe à* H.

b. Verte, vert rose, ou vert bleuâtre. *On passe à l'essai* I.

H. On prend 2 centimètres cubes de vin primitif, ayant répondu à l'essai G *a*. On les traite par 2 centimètres cubes de carbonate sodique à 8/100 chargé de gaz carbonique.

a. La liqueur, d'abord lilas, passe au gris bleuâtre. Un échantillon nouveau bouilli avec carbonate sodique devient gris sombre verdâtre..... *Sureau.*

b. La liqueur garde une teinte lilas ou marron sale. Le carbonate sodique à l'ébullition tend à la décolorer. *Hièble.*

I. Après l'essai G *b*, on traite 5 centimètres cubes de vin collé par quelques gouttes d'eau de baryte; on fait bouillir, puis refroidir, on agite avec 10 centimètres cubes d'éther acétique. On filtre l'éther, on l'évapore doucement.

a. La liqueur aqueuse provenant de l'évaporation de l'éther devient rose ou violacée et teint la soie; celle-ci, touchée par ClH concentré, se décolore. *Fuchsine.*
Elle passe au violet, au bleu foncé, enfin au vert..... *Safranine.*
Elle passe au bleu indigo, puis au jaune feuille morte..... *Mauraniline.*
Elle se décolore difficilement par ClH, blanchit par l'action de l'eau et du zinc à 100°, et se recolore à l'air. *Chrysotoluidine.*
La soie teinte en brun vire au rouge brun par ClH..... *Brun d'aniline.*
b. La liqueur d'évaporation de l'éther ne rougit pas, ou sa teinte légère ne se fixe pas sur la soie. *On passe à l'essai* K.

K. Un nouvel échantillon de vin suspect est traité suivant B par le carbonate sodique.

a. Le mélange verdâtre, vert bleuâtre (quelquefois légèrement violacé) tend à se décolorer quand on le chauffe. Par l'acétate d'alumine étendu, il reste violet vineux..... *Vin naturel.*
a'. Avec les caractères généraux ci-dessus, la liqueur vineuse prend par le borax une couleur vert foncé bleuâtre; par la réaction E, on obtient une laque vert bouteille foncé. Le vin reste rose par l'acétate d'alumine... *Vin teinturier.*
b. Le mélange gris jaunâtre, légèrement violacé le plus souvent, passe à une teinte rousse quand on le chauffe. Par quelques gouttes d'aluminate de potasse, il reste rose. Par l'acétate d'alumine étendu, il passe au violet bleuâtre. Par le borax, il prend une teinte grise avec pointe de lilas..... *Myrtille.*

L. Le mélange de vin et de carbonate sodique provenant de l'essai B *b* est porté à l'ébullition.

a. Il se colore en violet..... *Campêche.*
b. Il tend à se décolorer en passant au jaune verdâtre, au vert sombre ou marron. *On passe à l'essai* M.

M. On traite le vin qui a répondu à l'essai L *b* par l'alun et le carbonate sodique; on filtre.

a. La couleur du liquide filtré est lilas. *Phytolacca.*
b. La liqueur passe au vert bouteille ou au vert marron. *On passe à l'essai* N.

N. Du vin collé ayant répondu à l'essai M *b*, on en prend 2 centimètres cubes que l'on mêle avec 3 centimètres cubes d'une solution de borax à 15° Baumé.	*a.* La liqueur garde une teinte vineuse ou violacée. *On passe à l'essai* O. *b.* La liqueur prend un ton gris bleuâtre, gris verdâtre, quelquefois avec une légère pointe de violet. *On passe à l'essai* P.
). Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai N *a* est traité par l'alun et le carbonate sodique, comme il est dit en D.	*a.* La laque alumineuse est bleu violacé. *Sureau-Hièble.* *b.* La laque est verdâtre ou vert bleuâtre; la liqueur filtrée est vert bouteille clair; un essai par le bicarbonate sodique, comme en H, passe au jaunâtre sale. *Troëne.* *c.* La laque alumineuse est vert cendré ou rosé; la liqueur qui passe est vert bouteille avec pointe de marron ou de rose. Par le bicarbonate sodique, l'essai devient gris foncé à chaud.... *Myrtille.*
. Un échantillon de vin collé ayant répondu à l'essai M *b* est traité par l'ammoniaque et l'éther.	*a.* L'éther étant évaporé, la liqueur qui reste devient rose par l'acide acétique. *Fuchsine.* *b.* Liqueur non rose par l'acide acétique. *On passe à l'essai* R.
. Le vin ayant répondu à l'essai P *b* est traité par son volume d'une solution d'acétate d'alumine marquant 2° Baumé.	*a.* La teinte du mélange reste vineuse (myrtille, vin naturel); on différencie comme il a été dit en K. *b.* La teinte devient violacée, bleuâtre. *On passe à l'essai* S.
Le vin ayant répondu à l'essai R *b* est traité par l'alun et le carbonate sodique, comme en D; au bout de quelques minutes, on jette sur le filtre.	*a.* Laque vert clair, légèrement bleutée et rosée; liqueur vert bouteille clair avec pointe de marron. Par le borax employé comme il est dit en N, on obtient une coloration vineuse. Par l'addition de son volume d'ammoniaque à 10/100, on obtient une coloration gris jaunâtre. *Myrtille.* *b.* Laque verte légèrement bleuâtre, sans rose. Liqueur filtrée vert bouteille. Par le borax, liqueur gris bleu verdâtre. Par addition d'ammoniaque, coloration vert bouteille sombre... *Mauve noire.*

On remarquera que quelques substances sont plusieurs is inscrites dans ce tableau. Il peut arriver, en effet, ou ıe la couleur frauduleuse n'existe dans le vin qu'en très

faible proportion, ou bien que, la nature du cépage variant, les réactions de la substance étrangère varient légèrement aussi et soient difficiles à observer. Dans ce cas, les substances restées douteuses reparaissent dans divers points du tableau précédent, où de nouvelles réactions permettent dès lors de les différencier sûrement.

On peut ajouter quelques autres indications qui permettent de caractériser plusieurs des substances précédentes après que, par la marche indiquée dans le tableau, on sera arrivé à considérer leur présence comme très probable dans le vin suspect.

Si l'on prend des floches de soie décreusée et qu'après avoir collé le vin, comme il est dit ci-dessus, on les trempe dans ce liquide, puis qu'on évapore au bain-marie au cinquième du volume primitif ; enfin, si on lave la floche à l'eau, on pourra obtenir quelquefois, après dessiccation à 100°, et sous l'influence de réactifs dans lesquels on trempera la soie colorée, des teintes caractéristiques de quelques substances colorantes étrangères au vin.

Avec le *fernambouc*, la soie prend une teinte lilas marron ou roux. L'ammoniaque ne fait que partiellement disparaître ce ton lilas, tandis qu'elle rend vertes ou brunes presque toutes les autres couleurs.

Le vin au *campêche* communique à la soie une coloration analogue à celle du fernambouc, mais qui devient violette par l'acétade d'alumine. La floche préalablement mordancée à l'acétate d'aluminium devient pourpre par le chlorure de zinc après lavage aux carbonates alcalins très étendus, s'il existe de la *cochenille* dans le vin ; elle ternit, au contraire, par ce réactif, si le vin est pur.

L'ammonique fait passer au brun foncé la soie teinte dans le vin au *sureau*.

Les vins à la *fuchsine* teignent la soie en rose vif, qui devient d'un beau violet rose foncé par l'acétate de cuivre.

Sucre. — Pour améliorer les vins dans les années froides et pluvieuses, où manque la force alcoolique par défaut de sucre, on pratique l'opération du sucrage. Mais souvent on introduit du sirop de glucose pour adoucir la saveur du

2° Le traitement de ces granules amylacés par une solution de potasse à 10 0/0 dissout l'amidon et laisse sur le microscope le tissu cellulaire réticulé à mailles polyédriques, qui caractérise les légumineuses (fig. 99).

3° M. Donny a donné un procédé chimique spécial qui consiste à exposer successivement la farine à l'action des vapeurs d'acide azotique, puis d'ammoniaque ; la farine

Fig. 99. — Réseau cellulaire des légumineuses [1].

de féverolles et de vesces prend alors une couleur pourpre tandis que celle de blé reste jaune.

4° On peut faire macérer la farine avec 2 parties d'eau à 30°, filtrer et précipiter la légumine par l'acide acétique. Celle-ci apparaît au microscope sous forme de lamelles à bords frangés que l'iode ne colore pas, solubles dans les alcalis et précipitables par les acides.

Les mêmes moyens permettent de reconnaître dans le pain les fécules étrangères ; on malaxe le pain sous un filet d'eau au-dessus d'un tamis, et on exprime le dépôt d'ami-

1. Une grande partie des figures d'éléments microscopiques que nous avons représentées dans cet ouvrage ont été empruntées à l'excellent livre que MM. Bauregard et Galippe viennent de publier sous le titre de : *Guide de l'élève et du praticien pour les travaux pratiques de micrographie.* G. Masson, éditeur.

donnée, 100 de baryte = 245,88 de crème de tartre; soit par une liqueur normale de soude : *n* centimètres cubes + 0,0188 donne le poids du bitartrate. Les bons vins contiennent 2 gr. 8 de tartre par litre.

Acides du vin. — Il peut être intéressant de doser les acides libres; pour cela, il convient d'employer une liqueur normale de *soude* caustique pure, 40 grammes par litre. Chaque centimètre cube sature : acide acétique 0,060, acide tartrique 0,075, acide citrique 0,069, acide succinique 0,118. Le poids des acides libres ne doit pas dépasser 3 grammes.

Glycérine. — D'après M. Pasteur, on évapore 500 centimètres cubes de vin (1/2 litre) préalablement saturé par la chaux et filtré; l'extrait est repris par l'alcool éthéré, et l'évaporation de la solution filtrée donne un corps huileux précipitable en pourpre foncé par le chlorure d'or.

M. Chancel dose ainsi la glycérine : à 100 centimètres cubes de vin il ajoute un peu de chaux vive délitée; il évapore au bain-marie, reprend le résidu par dix lavages successifs de 5 centimètres cubes chacun, avec un mélange de 1 0/0 d'alcool à 85 et 2 0/0 d'éther. Il évapore le tout dans le vase même, puis il verse le contenu en lavant avec de l'eau, dans une capsule de platine tarée, et il évapore au-dessous de 100°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

On obtient le poids de la glycérine en multipliant par 1,07 l'augmentation du poids de la capsule.

En résumé, les falsifications auxquelles on soumet les vins, soit dans les pays de production, soit aux lieux de consommation, sont fort nombreuses et variées.

Celles qui sont les plus fréquentes et qu'il importe de savoir déceler sont :

1° La fabrication artificielle de vins de toute pièce, ou de solutions alcooliques colorées par leur séjour sur du marc de raisin ou autrement;

2° L'addition d'eau ou mouillage de vins naturels, celle d'eau et d'alcool; l'addition de matières colorantes étrangères, destinées à masquer celle de l'eau et de l'alcool;

3° Le plâtrage, l'alunage, l'addition d'acide sulfurique ou d'acide tartrique, le sucrage, enfin l'introduction de potasse ou de chaux pour corriger la trop grande acidité des vins.

4° Il faut signaler pour mémoire la présence possible de toxiques minéraux (sels de plomb, cuivre, zinc, arsenic, etc.), qui seraient recherchés par les procédés ordinaires exposés pages 201 et suivantes de cet ouvrage.

Eaux-de-vie et alcools. — Autrefois l'alcool s'obtenait exclusivement par la distillation des boissons fermentées et particulièrement du vin; mais, aujourd'hui, l'industrie de l'alcool n'est plus réduite à utiliser simplement comme matière première les produits sucrés naturels.

Les matières amylacées et cellulosiques peuvent être converties en glycose, soit par l'action des acides, soit par la diastase du malt, et il en résulte des solutions sucrées qui, soumises à la fermentation, produisent des liqueurs alcooliques. La distillation de ces liquides chargés de plus ou moins d'alcool donne des *eaux-de-vie* ou *esprits*, marquant différents degrés à l'alcoomètre centésimal, mais qu'une rectification bien faite peut amener à une concentration voisine de l'alcool absolu et pur.

Les matières premières de la distillerie sont les liquides sucrés, qui, par la fermentation, sont devenus alcooliques; outre le vin, on a les cidres, les poirés, puis les mélasses, les moûts de canne et de betteraves qui ont fermenté. Mais on s'adresse surtout aux substances féculentes, comme *pommes de terre, céréales, amidon* et *fécules*, après qu'elles ont subi la saccharification.

En dehors de ces matières premières, les plus usitées, on a, dans les temps de disette de vin, essayé d'en employer d'autres, telles que : *marrons* et *glands; figues, dattes* et *prunes;* tubercules de *dahlias*, de *topinambours;* bulbes d'*asphodèle; carottes, navets; chiendent;* et surtout *maïs* et *sorgho*; enfin la *cellulose* (sciure de bois).

La distillation donne d'abord des liqueurs peu chargées d'alcools : ce sont les *flegmes;* il faut obtenir un liquide alcoolique plus riche; on y parvient par les distillations perfectionnées, qui permettent de condenser l'eau à peine alcoolique, tandis que la vapeur d'alcool, encore aqueux, continue à distiller et peut être enrichie de nouveau, par des condensateurs ou déflegmateurs successifs. L'alcool fort, ainsi obtenu, est soumis à une dernière rectification,

dans des appareils qui ressemblent aux distillateurs et permettent le fractionnement des produits : tels sont les rectificateurs de Champonnois, de Cail, de Dubrunfaut et Savalle, etc.

Les eaux-de-vie et alcools obtenus par la distillation des liqueurs fermentées possèdent des caractères spéciaux, comme odeur, goût et force alcoolique; on leur donne aussi des noms différents, selon leur provenance; en voici un tableau résumé :

NOMS DES ESPRITS	MATIÈRES QUI LES PRODUISENT	PAYS DE FABRICATION
Eau-de-vie normale.	Vins.	France, Europe.
Eau-de-vie de grains.	Bière et céréales.	Id.
Whisky et gin.	Orge, seigle, pommes de terre.	Ecosse, Irlande.
Eau-de-vie de fécule ou de pommes de terre.	Fécule ou pulpe de pommes de terre.	France, Europe.
Eau-de-vie de betteraves.	Betteraves.	France, Europe.
Kirsch, marasquin.	Cerises et merises.	Suisse, France, Allemagne, Dalmatie.
Tafia.	Moût de canne à sucre.	Pays tropicaux et à canne à sucre.
Rhum.	Mélasse de canne.	Id.
Aqua-ardente.	Agave-americana.	Mexique.
Arak.	Palmier.	Amérique.
Id.	Riz.	Inde.
Watky.	Riz.	Kamtschatka.
Kao-Lyang.	Sorgho.	Chine.
Schow-schov.	Riz.	Id.

Les eaux-de-vie et alcools commerciaux ont une force alcoolique variable et portent des noms vulgaires auxquels répondent une densité et des degrés Cartier et Gay-Lussac, différents à 15°.

TABLEAU DES EAUX-DE-VIE ET ALCOOLS

NOMS	DEGRÉS CARTIER	DEGRÉS GAY-LUSSAC	DENSITÉS
Eau-de-vie faible.....	16°	37°,9	0,957
	17	42 ,5	0,949
	18	46 ,5	0,943
Eau-de-vie ordinaire...	19	50 ,1	0,936
	20	53 ,4	0,930
Eau-de-vie forte.....	21	56 ,5	0,924
	22	59 ,2	0,918
Esprit 3/5.....	29	78 ,0	0,869
Esprit 3/6.....	33	85 ,0	0,851
Esprit 3/7..... ...	35	88 ,5	0,840
Esprit rectifié.....	36	90 ,2	0,835
Esprit 3/8..	37,5	92 ,5	0,826
Alcool à 40°.....	40	95 ,9	0.814
Alcool absolu....	44,19	100 ,00	0,794

Impuretés des alcools. Falsifications. — Les alcools obtenus les différentes liqueurs fermentées renferment toujours, outre l'alcool pur (alcool vinique ou éthylique), d'autres alcools supérieurs, tels que propylique, butylique, amylique, enanthylique, etc.; des éthers de ces différents alcools provenant de la réaction des acides; enfin des huiles essentielles, de nature mal déterminée. C'est à un ou à plusieurs de ces composés que les eaux-de-vie doivent leur parfum et leur saveur caractéristiques. Ainsi l'eau-de-vie de cidre renferme de l'alcool propylique; celle de pommes de terre, l'huile de pommes de terre ou alcool amylique; celle de marc de raisin, les alcools caproïque et caprylique, l'éther œnanthylique; l'eau-de-vie de grains, de l'éther œnanthylique, de l'alcool amylique et ses éthers.

Presque tous les principes odorants des eaux-de-vie étant moins volatils que l'alcool, on peut les reconnaître par les procédés suivants :

1° La saveur peut se reconnaître en ajoutant de l'eau, pour affaiblir l'alcool et le goûter plus facilement.

Si les alcools étrangers, moins miscibles à l'eau, sont en certaine proportion, le liquide blanchit ou devient louche.

2° L'odeur se perçoit mieux par l'évaporation spontanée dans la main ou sur une soucoupe, car l'alcool vinique s'évapore le premier.

3° L'alcool est agité avec de l'éther pur à volumes égaux, puis étendu d'eau; l'éther vient à la surface chargé des alcools étrangers et des essences; on l'évapore spontanément pour les obtenir et les caractériser.

4° L'acide sulfurique ajouté, 1/3, donne bientôt le parfum du fruit. On a une coloration rose avec l'alcool amylique.

5° L'azotate argentique ammoniacal donne immédiatement une coloration brune ou noire.

6° Les actions oxydantes, telles que bichromate ou permanganate acidulés, font naitre les odeurs de fruits, dues à des éthers formés.

Toutes ces réactions ne se produisent manifestement que dans les alcools mal rectifiés ou *mauvais goût*, mais non avec ceux bien rectifiés, dits *bon goût* ou *neutres*.

Il résulte de ce perfectionnement de l'art de la distillerie que l'alcool bon goût est substitué complètement à celui de vins, avec lequel il est chimiquement identique; on en fait des *eaux-de-vie* artificielles de tous les crus et de toutes provenances, en y ajoutant des *sauces* formées de matières aromatiques, ou des éthers aromatiques; on reproduit le bouquet des eaux-de-vie avec de l'acide sulfurique, de l'acétate d'ammoniaque, etc.

On les colore avec du caramel, du brou de noix, du cachou, du thé; on y ajoute de l'essence ou de l'eau de laurier-cerise, de l'iris de Florence; enfin, pour leur donner plus de mordant au palais, on y met des matières âcres (poivre, piment, gingembre, etc.); l'acide sulfurique colore les eaux-de-vie qui en contiennent, et l'évaporation de l'alcool les laisse en résidu. Cette question intéresse puissamment l'hygiène, elle nécessite l'intervention de la science, et elle demande de nouvelles recherches.

Les essences artificielles (sels-éthers) employées pour aromatiser les eaux-de-vie et les liqueurs de table sont, entre autres :

L'acétate d'amyle, pour essence de poires;
Le valérianate d'amyle, pour essence de pommes;
Le valérianate d'éthyle, pour essence de pommes et de menthe;
Le butyrate d'amyle, pour essence de pommes de reinette;
Le butyrate d'éthyle, pour essence d'ananas;
L'alcool caprylique, pour essence de fraises;
Le pélargonate d'éthyle, pour essence de coing;
Le formiate d'éthyle, pour essence de rhum;
Etc.

§ 5. — Vinaigre. Titrage et falsifications.

Acétimétrie. — Les quantités d'acide acétique réel varient beaucoup dans les produits commerciaux qui portent le nom de vinaigres; autrefois, on appréciait la force des vinaigres à l'aide d'un aréomètre spécial, un *pèse-vinaigre*, qui se vend encore, et on avait trouvé que le vinaigre d'Orléans marquait 2 à 3°, le vinaigre de cidre 2°, et le vinaigre de bière 3°,20; le vinaigre de bois marquait 5 à 7°.

Mais l'étude de l'acide acétique a démontré que la recherche de la densité ne donnait rien de précis. D'ailleurs, rien n'est plus facile que d'ajouter au vinaigre des corps qui en augmentent la densité. Il a donc fallu employer les moyens chimiques, et on a estimé la force des liqueurs acétiques par la quantité de carbonate alcalin saturé par un poids ou un volume connu.

Terme moyen, 100 parties de vinaigre d'Orléans sont neutralisées par 8 grammes de craie (carbonate calcique) ou 8 gr. 57 de carbonate potassique sec ou 6 gr. 50 de carbonate sodique sec; le vinaigre de cidre, 3 gr. 50 et celui de bière, 2 gr. 5 de carbonate sodique; l'acide pyroligneux est six fois plus riche que le vinaigre d'Orléans.

Mais ce moyen n'est exact qu'autant qu'on opère avec des liqueurs titrées, qui donnent le tant pour cent d'acide réel contenu dans la liqueur acide. Ce résultat a été obtenu par des procédés très variés, tels que celui de Violette par le saccharate de chaux, ou la méthode générale de Mohr, par une liqueur normale de *soude caustique*.

C'est sur ce principe qu'est fondé le mode d'essai proposé par Réveil et Salleron et qui a été généralement adopté.

La liqueur d'épreuve se compose de :

Borate sodique pur (borax).....	15 grammes.
Soude caustique pure (soude à l'alcool).....	11 —
Eau distillée.....	Q. S. pour faire 1 litre.

On donne à la solution une teinte bleue par quelques gouttes de teinture de tournesol. Cette liqueur a l'avantage de se conserver longtemps sans changer de titre.

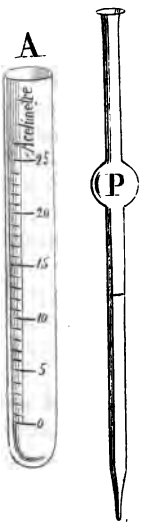


Fig. 87.

Pour faire un titrage d'acide, on se sert des instruments ci-après :

1° Un tube de verre gradué, portant en bas un premier trait marqué 0 (zéro), et au-dessus duquel est écrit le mot *vinaigre;* à partir du zéro en remontant sont gravées 25 divisions ou degrés qui représentent la richesse acide du vinaigre (fig. 87, A);

2° Une petite éponge fixée à l'extrémité d'une baleine pour dessécher l'intérieur du tube acétimétrique après chaque expérience;

3° Une pipette jaugée portant un trait marqué 4 c. c. (4 centimètres cubes), servant à mesurer avec précision et facilité la quantité de vinaigre nécessaire à chaque essai (fig. 87, P);

4° Un flacon de liqueur alcaline, dite liqueur acétimétrique titrée, devant servir au dosage, c'est-à-dire à apprécier la richesse du vinaigre en centièmes d'acide acétique cristallisable.

Quand on a ainsi tout ce qu'il faut, on prend avec la pipette 4 centimètres cubes du vinaigre à essayer et on les porte dans le tube gradué, puis on verse par-dessus dans le même tube la liqueur alcaline, jusqu'à ce que la teinte bleue franche qu'elle présente soit changée en une couleur

rouge violacée, uniforme. Cette addition de liqueur acétimétrique doit se faire, on le comprend, avec précaution, pour ne pas dépasser le terme de la saturation.

Lorsque la teinte violette est obtenue, il suffit de lire sur le tube la division marquée au point où a monté le liquide : elle indique la quantité d'acide acétique pur que contient le vinaigre, exprimée en centièmes de son volume; 8 degrés, par exemple, signifient qu'un hectolitre du vinaigre examiné contient 8 litres d'acide acétique pur cristallisable. Il convient de faire cet essai plusieurs fois, pour être plus certain de l'exactitude du résultat.

Une observation s'applique à la graduation de l'instrument, qui ne marque que 25° au maximum; si donc on doit titrer un vinaigre très fort, comme le vinaigre de bois, qui renferme en moyenne 40 0/0 d'acide, il faut n'en prendre avec la pipette que le quart, c'est-à-dire un centimètre cube, ou mieux étendre le vinaigre d'un volume d'eau quelconque et multiplier dans la même proportion le titre obtenu.

Soit, par exemple, un acide pyroligneux supposé marquant 40°, on en prendra 100 centimètres cubes et on y ajoutera autant d'eau distillée pour en doubler le volume; le titrage donnera alors à l'acétimètre de Salleron 20°, qui, multiplié par 2, donnera 40°, titre véritable.

Falsifications des vinaigres. — L'acide pyroligneux peut contenir accidentellement des traces d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, ce qui n'est point une fraude; mais il arrive qu'on ajoute, dans le commerce de détail particulièrement, des acides étrangers à l'acide acétique, pour renforcer des vinaigres très faibles; parfois aussi, on y mélange des substances âcres (moutarde, poivre, pyrèthre), dont la saveur chaude donne au vinaigre une apparence de force. L'addition des acides minéraux et l'emploi des matières âcres peuvent être la cause de maladies, et il est important de pouvoir reconnaître ces adultérations.

Pour reconnaître l'*acide sulfurique*, plusieurs moyens peuvent être employés; le plus sûr, et qui s'applique à tous les cas, consiste à faire évaporer doucement le vinaigre au huitième de son volume et à traiter le résidu refroidi par 5 volumes d'alcool à 95°. On filtre la liqueur alcoolique, et

après addition d'eau distillée on la fait bouillir pour chasser l'alcool; alors on traite la liqueur par l'azotate barytique dissous, qui précipite en sulfate barytique l'acide sulfurique s'il en existait dans le vinaigre. S'il y a un précipité, on le recueille, on le sèche et on le pèse; du poids du sulfate barytique, on déduit celui de l'acide sulfurique; 100 de sulfate barytique représentent 43,22 d'acide sulfurique (SO^4H^2).

L'emploi de l'alcool est utile pour enlever l'acide sulfurique sans dissoudre les sulfates qui se trouvent naturellement dans les vinaigres de vins.

Les autres méthodes sont surtout qualitatives; tels sont l'emploi d'un peu de sucre qui se charbonne par l'évaporation de la liqueur s'il y a de l'acide sulfurique, ou l'addition d'amidon qui, dans les mêmes circonstances, se transforme en glycose, et perd alors la propriété de se colorer en bleu par l'iode après refroidissement, coloration qui se manifeste avec l'acide acétique (ou le vinaigre) pur.

On a encore indiqué la solution de chlorure de calcium, qui ne précipite pas le vinaigre pur, mais peut faire reconnaître 1/1000 d'acide sulfurique par le précipité de sulfate calcique qui se formera en chauffant la liqueur.

Quand on recherche l'*acide chlorhydrique*, il faut distiller le vinaigre, et dans le produit de cette distillation verser une solution d'azotate d'argent qui y produira un précipité de chlorure d'argent, dont le poids permettra de déterminer la quantité d'acide chlorhydrique; 100 de chlorure d'argent équivalent à 25,4 d'acide chlorhydrique.

Pour reconnaître les matières âcres, on sature l'acide par le carbonate sodique et on goûte le mélange, qui, au lieu d'un goût salin, a encore la saveur brûlante primitive. On peut encore évaporer en extrait au bain-marie, et constater la saveur, l'odeur et les autres caractères des substances étrangères, puisque tout l'acide acétique s'est évaporé.

Enfin le vinaigre peut contenir du cuivre ou du plomb provenant des vases où il a séjourné; on recherchera ces métaux dans le résidu de l'évaporation du vinaigre par les réactifs appropriés. Le cuivre peut se reconnaître immédiatement par un procédé vulgaire et à la portée de tous :

une aiguille à coudre ou une pointe de Paris très propre, étant plongée dans le vinaigre cuivreux, se recouvrira bientôt d'un enduit rouge de ce métal.

§ 6. — Corps gras. Beurre. Lait.

Les corps gras naturels sont des substances neutres variables de consistance, sans odeur ni saveur marquées lorsqu'elles sont pures, douces au toucher, tachant le papier, brûlant avec flamme fuligineuse et remarquables par leur insolubilité dans l'eau, ainsi que leur faible densité, qui leur permet de flotter sur ce liquide.

Les végétaux et les animaux nous les fournissent; on les extrait de différents organes par des procédés bien simples, tels que la pression à froid et à chaud, ou l'action de dissolvants très volatils qui les abandonnent par évaporation ou distillation.

On a l'habitude de désigner les corps gras par des noms vulgaires qui se rapportent à leur consistance et à leur origine, savoir :

Les *huiles*, liquides à la température ordinaire;

Les *beurres*, mous à 18°, fusibles à 36°;

Les *graisses*, molles, se rapprochant des beurres, mais un peu moins fusibles;

Les *suifs*, plus solides, fusibles vers 38 à 40°;

Les *cires*, dures, fusibles vers 60°.

Les corps gras ont tous une grande analogie de propriétés, ce qui rend très difficile leur distinction, surtout parmi ceux de même consistance (huiles ou graisses ou suifs), relativement à leur véritable origine.

Les caractères de coloration naturelle ne sont dus qu'à des impuretés et ne sauraient être distinctifs; l'odeur rappelle quelquefois l'origine, caractérisée par des principes volatils mis à nu par une modification spontanée ou provoquée par des réactifs. L'odeur de beurre rance est spéciale, celle des huiles de poisson également.

La *densité* des huiles, inférieure à celle de l'eau, oscille dans des limites fort étroites; cependant, comme elle est fixe pour chaque espèce, elle peut être un des meilleurs moyens

de les distinguer entre elles. A la température ordinaire, elle varie de 0,915 à 0,970 pour les huiles végétales ; celles de poisson sont encore plus légères, celle de cachalot = 0,884. M. Lefèvre d'Amiens a établi une méthode de distinction des huiles et de leur mélange, fondée principalement sur la densité ; il prend leur poids spécifique au moyen d'un aréomètre spécial, qu'il a nommé *oléomètre* et qui est gradué à la température de 15°.

En joignant à la densité quelques réactions ou colorations produites par différents réactifs, on arrive à distinguer entre elles un certain nombre d'huiles et même à constater leurs mélanges.

TABLEAU RÉSUMÉ DE LA DENSITÉ DES PRINCIPALES HUILES

ORIGINE DES HUILES	DENSITÉ	POIDS de l'hectolitre	COMPARAISON avec l'alcoomètre.	OBSERVATIONS
Huile de cachalot...	0,884	88k,40	73°	Sur la tige graduée de l'oléomètre, on a supprimé le premier chiffre à gauche, de sorte que 15 par exemple doit se lire 915; mais le nom de l'huile est inscrit en regard du trait d'affleurement de l'instrument.
— d'oléine (huile de suif)..	0,9003	90 ,03	66	
— de colza d'hiver..	0,915	91 ,50	59,8	
— de navette d'hiver.	0,9154	91 ,54	59,5	
— de pieds de bœuf.	0,916	91 ,60	59	
— de colza d'été....	0,9167	91 ,67	58,8	
— d'arachide.....	0,917	91 ,70	58,5	
— d'olives.....	0,917	91 ,70	58,5	
— d'amandes.....	0,918	91 ,80	58	
— de faine.....	0,9207	92 ,07	57,5	
— de Ravison.....	0,921	92 ,10	57	
— de sésame.....	0,9235	92 ,35	56	
— de baleine.....	0,924	92 ,40	55	
— d'œillette.....	0,9233	92 ,53	54,5	
— de chènevis.....	0,927	92 ,70	53,5	
— de foie de morue.	0,927	92 ,70	53,5	
— de foie de raie...	0,927	92 ,70	53,5	
— de cameline.....	0,9282	92 ,82	53	
— de coton.....	0,9306	93 ,06	52	
— de lin.....	0,935	93 ,50	50	

dans des appareils qui ressemblent aux distillateurs et permettent le fractionnement des produits : tels sont les rectificateurs de Champonnois, de Cail, de Dubrunfaut et Savalle, etc.

Les eaux-de-vie et alcools obtenus par la distillation des liqueurs fermentées possèdent des caractères spéciaux, comme odeur, goût et force alcoolique; on leur donne aussi des noms différents, selon leur provenance; en voici un tableau résumé :

NOMS DES ESPRITS	MATIÈRES QUI LES PRODUISENT	PAYS DE FABRICATION
Eau-de-vie normale.	Vins.	France, Europe.
Eau-de-vie de grains.	Bière et céréales.	Id.
Whisky et gin.	Orge, seigle, pommes de terre.	Ecosse, Irlande.
Eau-de-vie de fécule ou de pommes de terre.	Fécule ou pulpe de pommes de terre.	France, Europe.
Eau-de-vie de betteraves.	Betteraves.	France, Europe.
Kirsch, marasquin.	Cerises et merises.	Suisse, France, Allemagne, Dalmatie.
Tafia.	Moût de canne à sucre.	Pays tropicaux et à canne à sucre.
Rhum.	Mélasse de canne.	Id.
Aqua-ardente.	Agave-americana.	Mexique.
Arak.	Palmier.	Amérique.
Id.	Riz.	Inde.
Watky.	Riz.	Kamtschatka.
Kao-Lyang.	Sorgho.	Chine.
Schow-schov.	Riz.	Id.

Les eaux-de-vie et alcools commerciaux ont une force alcoolique variable et portent des noms vulgaires auxquels répondent une densité et des degrés Cartier et Gay-Lussac, différents à 15°.

Huile d'arachide extraite sur le contenu de graines d'Afrique	0,917
— d'amandes douces	0,918
— d'abricots	0,918
— de faines	0,920
— de sésame	0,921
— de coton, blanche	0,922
— de pavot œillette	0,925
— de chènevis	0,926
— de coton, brune	0,928
— de lin	0,932
— de ricin	0,964

Le sens dans lequel se produira l'écart à la tige, pour une huile donnée, permettra donc de reconnaître, immédiatement, si l'huile ajoutée précède ou suit l'huile essayée dans l'ordre des densités, et indiquera les huiles que l'analyse aurait surtout à rechercher ultérieurement d'une manière plus spéciale. Ce renseignement fondé sur les densités sera d'autant plus complet que l'huile soumise à l'essai sera plus rapprochée par sa nature des huiles dont les densités sont placées aux limites du tableau précédent. M. *Pinchon* ne propose pas son instrument comme un procédé d'analyse, mais seulement comme un moyen de conditionnement et de comparaison. Il permet en effet de se renseigner à première vue sur la nature d'une huile et de reconnaître si une livraison d'huile est faite conformément à l'échantillon qui a été remis.

L'étude de la falsification des huiles est une question si difficile et si délicate, qu'on ne peut recommander aucun procédé d'analyse comme la résolvant complètement. Mais, dans des cas particuliers, l'emploi de certains moyens donne des indications utiles dont l'industrie peut profiter. Ainsi, en ajoutant aux indications données par l'aréomètre thermique, surtout pour l'huile d'olive, celles fournies par le réactif de M. *Cailletet*, pharmacien à Charleville [1], on peut

1. Ce réactif s'obtient en faisant dissoudre dans un flacon bouché 1 centimètre cube de mercure dans 100 grammes d'acide azotique à 36° à la température ordinaire.

On mélange dans des tubes bouchés et divisés 4 volumes d'huile et 3 volumes du réactif. On agite 6 à 10 secondes et on plonge le tube

arriver à se prononcer sur la pureté d'une huile d'olive avec une certitude presque absolue.

Le *chlore* brunit les huiles animales, tandis qu'il décolore celles végétales.

L'*acide sulfurique* concentré exerce sur les différentes huiles une action qui peut être un moyen de distinction; M. Heydenreich, de Strasbourg, a reconnu qu'une goutte d'acide ajoutée à dix gouttes d'huile, sur une soucoupe blanche, produit une coloration qui varie suivant l'espèce d'huile.

L'huile de sésame devient rouge;

L'huile de baleine, rouge brun foncé;

L'huile de chènevis vert, émeraude;

L'huile d'olive, jaune;

L'huile de navette ou colza, auréole bleu verdâtre;

L'huile d'œillette et d'amandes, jaune pâle avec un contour gris sale;

L'huile de lin, rouge brun foncé.

Mais souvent ces colorations ne se présentent pas d'une manière assez tranchée pour donner une certitude.

L'*acide azotique* à 1,32 a été indiqué par Crace-Calvert pour reconnaître l'huile d'olive, à laquelle il donne une couleur verte; ce moyen n'est pas certain.

Le *réactif de Poutet*, de Marseille (1819), est de l'azotite de mercure, qui solidifie les huiles grasses et non les huiles siccatives. On le prépare avec 6 parties de mercure et 7,5 parties d'acide azotique à 36°, réagissant à froid jusqu'à dissolution complète du mercure; on emploie 1 partie de cette solution pour 12 parties d'huile qu'on mélange et qu'on agite pendant deux heures, après quoi on laisse dans un lieu frais pendant douze heures.

Si l'on a opéré sur l'huile d'olives pure, elle s'est solidifiée complètement en masse dure et sonore; s'il y a mélange d'huile siccative, la matière est plus ou moins molle. On apprécie la proportion par des mélanges comparatifs.

dans l'eau froide. L'huile d'olive pure est colorée en bleu verdâtre: cette coloration est persistante; elle est altérée ou détruite par la présence d'huiles étrangères.

L'*acide hypo-azotique* a été employé pour le même objet par F. Boudet; il fait un mélange à parties égales d'acide hypo-azotique et d'acide azotique et en ajoute à l'huile 6 0/0. La solidification s'opère après un temps qui varie avec la nature de l'huile.

L'huile d'olive se solidifie en soixante-treize minutes : coloration vert bleuâtre; l'huile d'amandes, en cent soixante minutes : blanc sale; l'huile de noisettes, en cent trois minutes : vert bleuâtre; l'huile de ricin, en six cent trois minutes : jaune doré; l'huile de colza, en deux mille quatre cents minutes : jaune brun.

Les *alcalis* sont parfois utiles, par la couleur des combinaisons produites.

Les huiles de poisson, surtout celles de foie, contiennent de la bilifulvine, qui se colore en brun violet (Crace-Calvert).

L'huile d'olive donne une masse blanc jaunâtre.

Les huiles de crucifères, colza, navette, etc., peuvent retenir du sulfocyanure d'allyle (essence de moutarde) et produisent un sulfure reconnaissable au dégagement de gaz sulfhydrique par un acide; ou bien la solution du savon se colore en rose par un nitroprussiate.

Un grand nombre d'autres moyens ont été indiqués, fort incertains pour la plupart, surtout lorsque les huiles ont été bien épurées. Lorsqu'on doit se prononcer sur la pureté d'une huile, il faut recourir à tous les moyens connus; mais c'est une recherche laborieuse et très délicate dans l'état actuel de la science.

Les corps gras, et en particulier les huiles, se conservent à l'abri de l'air; mais à son contact elles acquièrent une odeur et une saveur âcres; elles rancissent et de neutres sont devenues acides. Certaines huiles résistent plus longtemps que d'autres à cette action; mais il en est qui s'épaississent et se transforment, si elles sont en couches minces, en véritables vernis ou en lames élastiques. On les nomme *huiles siccatives*.

Les autres, *non siccatives*, se modifient aussi; elles augmentent de densité, se décolorent et deviennent moins faciles à brûler.

Les changements sont dus à l'absorption de l'oxygène, avec formation de gaz carbonique et dégagement d'hydrogène.

L'oxydation qui tend à solidifier les huiles siccatives peut être accélérée par l'action d'oxydes métalliques, tels que ceux de plomb, de manganèse, etc. Les huiles lithargirées sont préparées pour les peintures.

Au contraire, on recherche pour la lubrification des machines, pour l'horlogerie, etc., les huiles qui se conservent le mieux, telles que les huiles d'olive, de pied de bœuf et l'oléine de l'huile d'olive.

Les corps gras chauffés et ceux très rances ne conviennent pas pour le graissage des machines, car ils renferment des acides gras en proportions variables, mais souvent très fortes; on le constate par leur action sur les réactifs colorés, par leur solubilité partielle dans l'alcool à froid, leur émulsion par une solution étendue de soude ou même de carbonate alcalin. On peut titrer facilement les acides gras formés à l'aide d'une liqueur de soude caustique pure.

Dosage des acides dans les huiles. — L'acidité des huiles est souvent très grande; cela dépend du mode de préparation, de la pureté et de l'ancienneté de l'huile. Pour les huiles de qualité inférieure, l'acidité monte souvent très haut; nous avons trouvé dans des huiles de graissage jusqu'à 17 0/0 d'acides gras.

Il y a un grand intérêt pour l'industrie et pour l'État à ne faire usage que des huiles aussi neutres que possible, car les acides gras ont un pouvoir lubrifiant inférieur et présentent le grave inconvénient d'attaquer et d'user les surfaces métalliques.

Pour les transactions commerciales, il est aussi fort important de savoir distinguer les huiles acides et d'apprécier facilement le degré d'acidité qui diminue leur valeur.

Voici comment on doit opérer :

On prend un ballon à fond plat ou une fiole de 250 centimètres cubes environ, pouvant être bouchée; on y pèse, par exemple, 50 grammes de l'huile à essayer, et on y ajoute 2 volumes d'alcool à 90°, puis quelques gouttes de teinture de curcuma.

D'un autre côté, on a garni une burette de Mohr (ou toute autre burette graduée en dixièmes de centimètre cube) d'une liqueur normale de soude caustique à l'alcool, faite avec 40 grammes de soude pour un litre d'eau distillée.

On porte la fiole sous la burette de Mohr et on fait couler peu à peu la liqueur sodique jusqu'à coloration en rouge de la teinture de curcuma. A ce moment, on arrête l'écoulement de la soude, on bouche la fiole et on agite pour voir si la teinte rouge persiste. Si l'on a bien opéré, elle disparaît et la teinte primitive jaune serin se rétablit; on continue ces manœuvres jusqu'à ce que la couleur rouge soit persistante après une agitation prolongée.

L'opération est terminée, il n'y a plus qu'à lire le nombre de centimètres et de dixièmes de centimètre cube de liqueur alcaline dépensée pour la saturation des acides de l'huile. Comme dans les huiles c'est toujours l'acide oléique qui domine, on multiplie son équivalent divisé par 1000, c'est-à-dire 0,282, par le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employés.

On a trouvé, par exemple, 21 c.c. 5, qui, multipliés par 0,282, donnent 6,063 ($21{,}5 \times 0{,}282 = 6{,}063$), quantité d'acide contenu dans 50 grammes d'huile; par conséquent, cette huile contenait 12,12 pour 100 ou 121 grammes par kilogramme. Si l'on achète les huiles au litre, il convient d'opérer sur 50 centimètres cubes, au lieu de 50 grammes, pour plus d'exactitude.

Ce procédé, suivi dans la marine depuis plusieurs années, doit remplacer celui qui est décrit, sous le nom de M. Burstynn (chimiste de Pola, Autriche), dans le *Dictionnaire* de Chevalier et Baudrimont, et qui contient une erreur grave [1].

Du beurre, ses falsifications. — Le beurre peut être falsifié d'une foule de manières:

1° Par des matières minérales, telles que par exemple la craie, l'argile, le plâtre, la céruse, le chromate de plomb, etc. Ces fraudes ont pour but d'augmenter le poids ou de colorer le beurre; elles sont très grossières et très coupables, surtout lorsqu'on introduit des matières toxi-

1. Voir *Archives de médecine navale,* mars 1880, p. 225 et suivantes.

ques, comme des composés plombiques. Nous ne nous arrêterons pas sur les procédés à suivre pour reconnaître les matières minérales, qui sont ceux suivis ordinairement dans l'analyse chimique.

2° Par des matières organiques, telles que des fécules, des pommes de terre cuites, des matières colorantes (rocou, safran, curcuma, etc.); enfin par des graisses diverses, qui font la base de la préparation du beurre artificiel, sur lequel nous nous arrêtons.

Les falsifications que nous venons d'indiquer sont faciles à reconnaître, soit par un examen attentif, à l'œil ou à la loupe, soit par des moyens mécaniques, soit enfin par les réactions chimiques ordinaires.

Les matières minérales, insolubles dans l'éther ou le sulfure de carbone, resteraient en résidu du traitement du beurre par ces dissolvants des corps gras, et on en ferait alors l'analyse qualitative, après en avoir pris le poids relatif.

L'addition de farine et autres matières du même genre se reconnait par l'eau bouillante; elles se précipitent, tandis que le beurre vient à la surface; on les sépare et on détermine leur nature.

En triturant avec de l'eau iodée du beurre mêlé de fécule, il se colore en bleu.

L'addition d'axonge abaisse le point de fusion du beurre de quelques degrés; de plus, il apporte de la stéarine, que l'on reconnait, soit par la saponification, soit au microscope.

Le suif de veau se constate à l'odeur désagréable que prend le beurre par la chaleur.

L'excès du sel dans le beurre est aussi une falsification; il en augmente le poids et permet l'introduction d'un excès d'eau, qui peut aller jusqu'à 50 0/0. La dessiccation à l'étuve et la fusion permettent d'apprécier la proportion d'eau.

Du beurre artificiel. — En 1869, un chimiste français, M. Mége, fut chargé par le gouvernement de chercher un produit pouvant remplacer le beurre pour l'usage de la marine. Il mit, à la ferme impériale de Vincennes, plusieurs vaches à une diète complète; ces vaches éprouvèrent bientôt une diminution de poids et fournirent une propor-

tion décroissante de lait; mais ce lait contenait toujours du beurre. M. Mége pensa qu'il était produit par la graisse de l'animal qui, étant résorbée et entrainée dans la circulation, se dépouillait de sa stéarine par la combustion respiratoire et fournissait son oléo-margarine aux mamelles, où, sous l'influence de la pepsine mammaire, elle était transformée en oléo-margarine butyreuse.

Ce fut là le point de départ de la fabrication du beurre artificiel. M. Mége, en employant de la graisse de bœuf, ne tarda pas à obtenir une graisse fusible à peu près à la même température que le beurre, d'une saveur douce et agréable, puis il transforma cette graisse en beurre.

Sans nous arrêter aux diverses modifications qu'a subies l'idée du procédé primitif de M. Mége, nous allons décrire, d'après une notice publiée par M. Mott, le procédé actuellement le plus employé.

Il est d'une extrême importance, dans toutes les opérations relatives à la fabrication du beurre artificiel, de ne pas dépasser la température de 50° si l'on veut éviter que le produit ne prenne au bout de peu de jours un goût de suif.

La graisse des bœufs, abattus le jour même, est lavée d'abord à l'eau tiède, ensuite à l'eau chaude, puis elle est hachée. On fait fondre, cette graisse, dans une cuve chauffée à la vapeur en remuant sans interruption. La température doit toujours être inférieure à 48°.

Les membranes qui emprisonnent la graisse se séparent et tombent au fond avec les impuretés, tandis que surnage, couverte par une écume blanchâre, une huile claire et jaune. On enlève l'écume, et la graisse épurée est coulée dans des cristallisoirs où elle se refroidit lentement. Ces cristallisoirs sont disposés dans une pièce dont la température est entretenue à 29°. On y laisse la graisse en repos pendant un jour environ pour permettre à la stéarine de cristalliser.

La graisse ayant une consistance demi-solide est coupée en gâteaux, empaquetée dans des toiles et soumise à la presse hydraulique. Cette pression s'exécute dans des ateliers maintenus à 25°. La graisse se partage alors en

deux parties à peu près égales; l'une, représentant 40 à 50 0/0, est la stéarine, fusible à 40-45°, qui reste dans les toiles; l'autre est l'oléo-margarine, liquide à cette température.

La stéarine est employée pour la fabrication des bougies. L'oléo-margarine, ainsi séparée, sert à préparer le beurre artificiel. On en met 50 kilogrammes dans une baratte avec 10 kilogrammes de lait aigre; on ajoute 60 à 80 grammes de rocou, puis 15 à 20 grammes de bicarbonate de soude. Le tout est agité durant dix à quinze minutes jusqu'à ce que le lait, l'oléo-margarine et la matière colorante soient bien mélangés; alors on soutire dans une cuve contenant de la glace pilée. Après un contact de deux à trois heures avec la glace, la graisse, égouttée, est introduite dans une baratte avec dix kilogramme de lait de beurre; on agite ce mélange encore pendant quinze minutes. On enlève de la baratte le beurre ainsi obtenu, et, après l'avoir laissé bien égoutter, on le sale (60 grammes de sel par kilogramme).

Le beurre artificiel ne diffère du beurre de lait que par le manque de parfum caractéristique, par un point de fusion un peu plus faible, par une teneur en eau moins forte, et par une quantité infiniment plus petite de matières caséeuses (butyrine, câprine). C'est à la petite quantité de butyrine qu'il contient que le beurre de margarine doit de se conserver beaucoup mieux que le beurre fait avec le lait.

Le beurre de margarine peut, dans beaucoup de cas, remplacer le beurre de lait sans le moindre inconvénient, nous pouvons même dire avec avantage, puisqu'il coûte moins cher.

La vente en a été autorisée par le Conseil de salubrité de Paris, mais à la condition qu'il serait vendu avec une désignation faisant connaître son origine.

Le prix du beurre de lait ayant subi partout un accroissement considérable, on le fraude souvent en lui ajoutant diverses substances grasses et particulièrement du beurre artificiel. Comme les pharmaciens sont souvent consultés et appelés à se prononcer sur l'état de pureté des substances alimentaires, nous pensons devoir faire connaître

ici les procédés qui ont été indiqués dans ces derniers temps pour déceler les fraudes que l'on fait subir au beurre naturel. Il est entendu que nous ne nous occuperons que de la sophistication par les corps gras (axonge, suif, oléomargarine). Quant aux autres substances qui auraient pu être employées, elles resteront, comme résidu, après un traitement suffisant du beurre suspecté par l'éther et seront examinées par les procédés connus.

M. Hehner a indiqué une méthode d'essai qui repose sur la propriété que possèdent les acides gras du beurre (butyrique, caproïque, etc.) d'être partiellement solubles dans l'eau bouillante, tandis que les acides des autres corps gras (stéarique, palmitique, etc.) y sont tout à fait insolubles. Après avoir épuisé par l'eau bouillante les acides provenant de la saponification d'un poids déterminé de beurre, 4 grammes par exemple, par une lessive alcoolique de potasse ou de soude, et répété la même opération sur un certain nombre d'échantillons, M. Hehner a admis que tout beurre qui fournit plus de 88 0/0 d'acides insolubles dans l'eau bouillante doit être considéré comme fraudé par l'addition d'une autre substance grasse.

Le beurre naturel exige pour sa saponification une quantité d'alcali plus considérable que celle que l'on doit employer pour saponifie les autres graisses ; on peut dire d'une manière générale que cette quantité est d'autant plus grande que la graisse contient plus d'acides à poids moléculaire peu élevé [1].

On considère qu'un beurre a été falsifié quand la quantité d'alcali neutralisée par ces acides est inférieure à un poids moyen déterminé par un grand nombre d'expériences (221 à 232 milligrammes de potasse pour 1 gramme de beurre).

1. 56 grammes de potasse caustique, ou 40 grammes de soude caustique, saturent :

Acide butyrique	88 grammes.
Acide caproïque	116
Acide margarique	270
Acide oléique	282
Acide stéarique	284

Mais ces méthodes, que nous n'avons fait qu'indiquer, ne présentent aucun degré de précision; elles ne peuvent fournir que des indications, ce qui se comprend aisément, puisque le beurre naturel présente dans sa composition des différences très notables.

On a indiqué le point de fusion comme moyen de reconnaître les altérations du beurre; mais ce point de fusion est variable, de sorte que cette détermination est assez difficile.

M. Jaillard d'abord, et ensuite M. Husson, ont publié récemment des procédés plus rigoureux d'analyse ou d'examen, ayant pour but de reconnaître les altérations frauduleuses du beurre.

Le procédé de M. Jaillard repose sur les caractères microscopiques propres au beurre frais comparés à ceux des autres corps gras d'origine animale qu'on peut mélanger avec le beurre.

Pour savoir si le beurre a été falsifié, on en met une parcelle entre deux plaques de verre et on l'examine avec un microscope d'un grossissement de 450 diamètres. Si le beurre est pur, on ne voit que des globules gras dont les dimensions varient de 1 centième à 1 millième de millimètre; si le beurre est falsifié, on distingue, au sein des globules, des arborisations cristallisées qui proviennent de la fusion des éléments des graisses.

Le procédé de M. Husson, de Toul, diffère du précédent; à cause de son importance, nous croyons devoir le transcrire ici *in extenso* (*Le lait, la crème et le beurre*, par Husson, librairie Asselin).

« On fait fondre avec précaution à la flamme d'une lampe à alcool, dans un tube à essai, un gramme de beurre, de suif ou d'axonge, avec 10 grammes de glycérine.

« En agitant fortement, on obtient une émulsion qui se sépare lentement, ce qui permet de la traiter par un mélange de 10 grammes d'alcool à 90° et d'une quantité égale d'éther à 66°. Le tout est placé dans un bain-marie maintenu à 25°.

« Par le repos, le liquide se sépare en deux couches à

peu près égales, l'inférieure formée de glycérine et d'une partie de l'alcool; la supérieure, d'éther et d'alcool.

« Si l'on opère avec le *beurre*, pur et bien préparé, on n'observe aucun dépôt entre les deux couches : la supérieure a une teinte un peu jaune, l'inférieure est légèrement opaline, phénomène d'autant plus prononcé que le beurre renferme plus de lait emprisonné.

« Avec le *beurre de margarine*, on obtient les mêmes résultats; seulement la couche inférieure n'a pas l'aspect opalin de la précédente : elle est d'un jaune sale.

« Le *saindoux* donne aussitôt un dépôt ayant environ 2 centimètres d'épaisseur; celui-ci présente l'aspect d'axonge à demi fluide.

« Avec le *suif* du commerce, on observe aussitôt entre les deux couches un dépôt floconneux dense ayant près de 0 m. 05 d'épaisseur.

« Si l'on opère avec du suif de veau, cette couche parait moins dense et se divise souvent en deux, l'une restant entre les deux couches du liquide et l'autre montant à la surface de la liqueur éthérée.

« Le beurre naturel renferme-t-il des féculents, ceux-ci forment également entre les deux couches un depôt qui ne se teinte pas en bleu si l'on ajoute quelques gouttes de teinture d'iode au liquide éthéro-alcoolique. Il ne faut pas pour cela conclure à leur absence; car, en ajoutant 40 grammes d'eau environ et en agitant, la fécule vient se placer avec une teinte bleu noir entre la couche inférieure et la supérieure.

« Lorsqu'on a retiré le vase du bain-marie, si on laisse tomber la température à 18 ou 20°, avec le beurre naturel, il se forme entre les deux couches de légers flocons blancs que nous examinons au microscope.

« Le beurre de margarine produit ce phénomène beaucoup plus lentement. Le dépôt est moins abondant et n'a pas l'aspect floconneux du précédent. Avec la margarine premier choix, il n'occupe même pas toute la surface de démarcation. Avec la margarine de deuxième qualité, le dépôt, un peu plus abondant, se divise bientôt en deux parties, l'une se précipitant au fond du vase et ayant l'ap-

parence glaireuse, l'autre nageant à la surface et ayant l'aspect demi-fluide.

« Les dépôts obtenus avec le suif et l'axonge augmentent de valeur.

« L'examen microscopique servira à différencier ces substances. »

Le premier dépôt formé avec le suif montre, au microscope, des cristaux bien caractérisés de stéarine (fig. 88); ce

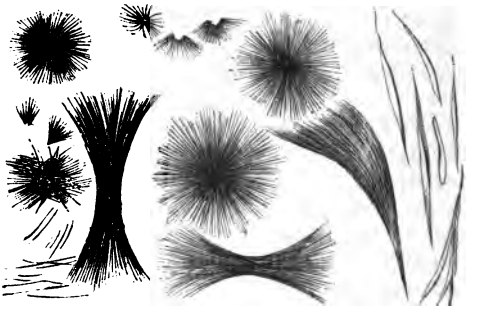


Fig. 88. — Cristaux de stéarine dans le beurre.

sont de petites masses rondes ou elliptiques d'où partent des aiguilles raides qui donnent à ces cristaux l'aspect d'oursins ou de hérissons.

Lorsqu'on s'est servi de graisse de veau, tous ces cristaux n'ont pas la même netteté; on voit comme des écailles pavimenteuses, d'où partent les aiguilles que nous venons de décrire; à côté, on observe quelques cristaux de margarine, sous forme de petits plumasseaux isolés ou pris dans des globules gras.

Avec l'axonge, on observe également des sortes de globules polyédriques, globules gras à demi figés et comprimés, qui ont l'aspect de paillettes, et au milieu desquels, avec un fort grossissement, on remarque quelques cristaux très fins de margarine.

Si l'on s'est servi, pour cette falsification, de saindoux mal préparé, on voit des débris de panne, c'est-à-dire des cellules et des vésicules adipeuses.

La graisse d'oie donne des résultats ayant une certaine analogie avec ceux obtenus à l'aide de l'axonge, mais le corps gras se présente sous la forme de plaques carrées ou rectangulaires, très petites et très brillantes, au milieu desquelles on voit de légers faisceaux de margarine cristallisée.

Avec le beurre frais, le microscope montre de longues et délicates aiguilles de margarine (fig. 89), flexueuses, con-

Fig. 89. — Cristaux de margarine du beurre frais.

tournées, se réunissant en faisceaux qui, en se groupant, présentent les formes les plus variées. Jamais on ne voit de cristaux de stéarine.

Lorsque le beurre a subi la fusion sous l'influence d'une chaleur assez forte, ces aiguilles diminuent considérablement de longueur; elles sont généralement groupées autour d'un point central et ont l'aspect chevelu.

Si à la liqueur éthéro-alcoolique on a ajouté un peu de teinture d'iode, la margarine du beurre pur se dépose sous forme de petits grains qui laissent voir au microscope cette substance cristallisée en arborescence ou sorte de plumets (fig. 90) mêlés à des aiguilles plus larges, dont les extrémités s'étalent et paraissent à l'état de demi-fusion.

Le beurre de margarine Mouriès donne des cristaux de

margarine beaucoup moins nets englobés dans des traînées graisseuses. Le plus souvent, on voit le globule gras présentant l'aspect d'une goutte de vernis qui s'est fendillée en se desséchant. Avec un fort grossissement, on remarque que ce sont des cristaux infiniment petits de margarine qui simulent ces fentes.

De plus, si l'on observe la matière glaireuse qui reste au fond du vase, on remarque une quantité considérable de

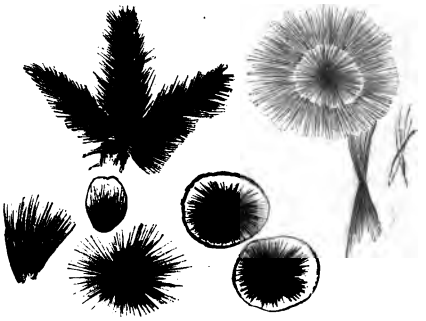


Fig. 90. — Cristaux de margarine pure isolés ou contenus dans des vésicules adipeuses.

fragments de tissus végétaux et des débris de matières colorantes qu'on peut reconnaître au microscope.

Le *curcuma* se présente sous la forme de petites masses finement granulées, souvent ovoïdes, ayant une teinte d'un jaune roux. Cette couleur se fonce et brunit en présence d'un peu d'alcali.

Le *safran* présente des débris végétaux jaune safran, qui deviennent bleus ou violets sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le *rocou* apparaît sous la forme de plaques d'un jaune roux, remplies de sortes de | rognons ou noyaux plus foncés.

Enfin le *jus de carotte* est tout à fait caractéristique; outre les cellules végétales, on remarque une masse de fragments ayant l'aspect d'aiguilles brisées d'un rouge carotte.

Les expériences que nous venons de rapporter forment

en quelque sorte l'analyse qualitative du beurre d'après M. Husson.

La falsification du beurre par les graisses animales est arrivée à l'état d'industrie; il entre normalement jusqu'à 30 0/0 de graisse de rognons de bœuf dans les fameux beurres d'Isigny.

Il est très important d'avoir des procédés pour reconnaître cette fraude, qui va souvent au delà du tiers dans le beurre.

Au travail de M. Husson, dont nous venons de donner un extrait, nous ajouterons le procédé que M. Donny a fait connaître.

Le beurre artificiel, dit M. Donny, se comporte d'une manière toute particulière lorsqu'on le chauffe entre 150 et 160° dans une capsule ou dans un tube à réaction. A cette température, le beurre artificiel ne produit qu'une quantité insignifiante de mousse, mais la masse éprouve une sorte d'ébullition irrégulière, accompagnée de soubresauts violents qui tendent à projeter une portion du beurre hors du vase. La masse brunit; mais ce phénomène a lieu de la manière suivante : la partie grasse de l'échantillon conserve sensiblement sa couleur naturelle, et la matière caséeuse, qui seule brunit, s'en sépare assez nettement sous forme de grumeaux s'attachant aux parois du vase.

Le beurre naturel, non falsifié, traité par le même procédé, se comporte tout autrement.

Chauffé vers 150 et 160°, il produit une mousse abondante ; les soubresauts sont beaucoup moins prononcés, la masse brunit, mais d'une façon différente. Une bonne partie de la matière colorante brune reste en suspension dans le beurre, de telle sorte que la masse totale conserve un aspect brun caractéristique que tout le monde a pu observer en se faisant servir une sauce dite au beurre noir. Sous ce rapport, tous les beurres naturels se comportent de la même manière.

Il est étrange, ajoute M. Donny, que ce procédé si simple n'ait jamais été indiqué jusqu'ici comme un moyen propre à distinguer le vrai beurre des beurres artificiels. Je le considère comme tout à fait concluant.

Les ménagères et les cuisiniers avaient déjà constaté que les beurres artificiels crépitent violemment et sont impropres à faire des sauces au beurre noir ; ils ont entre les mains un moyen de prendre sur le fait les fraudeurs.

Des graisses animales. — Si les graisses servent à falsifier le beurre, elles sont à leur tour l'objet de fraudes, surtout en Angleterre et en Amérique. On y incorpore des pommes de terre cuites, de la fécule ; on y mêle des matières blanches pulvérulentes, telles que du kaolin, du marbre pulvérisé.

Toutes ces fraudes sont très faciles à déceler.

Les *suifs* sont mélangés avec des graisses inférieures et du flambart ; ils sont alors moins durs, d'un jaune plus ou moins foncé, d'une odeur empyreumatique et plus fusibles.

La graisse d'os, ou *petit suif*, contient une certaine quantité d'eau, ce qui la rend susceptible de se pénétrer d'alcali pour la fabrication des savons ; on profite de cette propriété pour y incorporer 30 0/0 de solution de carbonate de soude. Ce mélange est très facile à reconnaitre, car il est très alcalin et un acide, qui sature le carbonate, permet de séparer la graisse, dont on détermine le poids.

L'*axonge* ou graisse de porc est falsifiée de la même manière que les autres graisses, et surtout par la graisse de soupe de viande de charcuterie ; on y ajoute aussi du sel.

Pour déterminer la valeur commerciale des matières grasses, on peut suivre la méthode de MM. Dallican et F. Jean. On prélève un échantillon moyen et on en pèse 50 grammes, que l'on chauffe à 200° dans une capsule ; d'autre part, on fait un mélange de 40 centimètres cubes de lessive des savonniers à 36° Baumé (ou soude caustique) et de 30 centimètres cubes d'alcool à 95°, et, à l'aide de cette solution alcaline, on saponifie le corps gras. Cette opération effectuée, on décompose le savon par 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25° Baumé à l'ébullition ; bientôt les acides gras mis en liberté viennent surnager le liquide aqueux. Les acides gras sont séparés de l'eau, et on en prend le point de solidification ou le point de fusion.

Tout suif qui a un point de fusion inférieur à 44° peut être refusé.

Les impuretés des corps gras sont dosées en les isolant à

l'aide du sulfure de carbone, qui ne dissout que la graisse ; les matières étrangères sont ensuite examinées ; ce sont généralement des débris de membranes, des matières protéiques, etc., ou des produits ajoutés de nature minérale ou organique.

Dans l'essai des suifs, il faut doser l'eau interposée et, au besoin, brûler un poids donné de matière grasse, afin d'examiner si le résidu contient de l'alcali.

Dans un grand nombre de circonstances, on est appelé à déterminer la proportion de matière grasse (huile, beurre, graisse) contenue dans certains corps, et l'on se base alors sur la solubilité des corps gras dans l'éther, le sulfure de carbone, etc. ; si ce sont des acides gras, le titrage peut se faire en employant l'alcool. Quel que soit le dissolvant, on opère sur un poids déterminé de la substance, divisée autant que possible, et placé dans un appareil à déplacement ; lorsque la matière est épuisée, on laisse évaporer le dissolvant très volatil, et le résidu gras est pesé.

Falsification du lait. — Le lait est souvent l'objet de fraudes, dont la plus commune et la plus facile à pratiquer consiste à enlever de la crème et à ajouter de l'eau à la place.

C'est alors que, pour dissimuler cette manipulation, on introduit dans le lait des substances étrangères qui ont pour but soit de rendre au lait la consistance et l'opacité que lui donnait normalement la crème enlevée, soit de masquer la teinte bleuâtre que prend le lait allongé d'eau.

Ainsi on y a ajouté de la glucose, de la farine ou de l'amidon, de la dextrine, des décoctions très chargées de riz, d'orge, de son, etc., de la gomme, des œufs, de la gélaline.

On prétend qu'on y a introduit aussi des matières albuminoïdes, comme le sérum du sang, la cervelle d'animaux, des émulsions de graines oléagineuses, tel que du lait d'amandes.

Presque toutes ces falsifications sont faciles à reconnaître par les moyens ordinaires de la chimie.

La *matière cérébrale* (cervelle), délayée dans du lait écrémé, peut y simuler la crème. L'observation microscopique fait apercevoir un grand nombre de débris de membranes de

vaisseaux sanguins. L'analyse chimique de cette crème artificielle permet d'y constater le phosphore et le soufre; la matière séparée du lait est traitée par l'acide azotique pur à chaud; la solution refroidie et filtrée donne les caractères de l'acide phosphorique et ceux de l'acide sulfurique.

Les *émulsions* de graines oléagineuses peuvent se constater par différents caractères :

1° Des gouttes huileuses se séparent et viennent à la surface du lait.

2° Le caséum séparé du lait ainsi additionné et exprimé, mis sur un papier, abandonne bientôt de l'huile, qui en graisse la surface.

3° Pour reconnaître l'émulsion d'amandes en particulier, il suffit d'ajouter au lait soupçonné 1 à 2 grammes d'amygdaline; au bout de quelque temps, il se développe une odeur d'essence d'amandes amères très prononcée.

Essais du lait. — La véritable falsification du lait consistant dans la soustraction de la crème, on a de tout temps cherché les moyens de doser approximativement la matière grasse et l'eau du lait.

Pour cela, on se sert de méthodes variées et de différents instruments, très connus des chimistes-experts, tels que le *crémomètre* de Dinocourt et Quevenne; le *lactoscope* de Donné; le *lactobutyromètre* de Marchand; le *galactomètre centésimal* de Chevalier, Henry et Dinocourt; le *lactodensimètre* de Quévenne.

De tous ces moyens, le plus simple et le plus rapide, c'est la mesure de la densité du lait à l'aide du lactodensimètre de Quevenne. Mais cet instrument, pour donner des renseignements dignes de confiance, exige deux pesées, sur le lait tel quel et sur le lait écrémé après vingt-quatre heures; or ce délai de vingt-quatre soulève parfois des difficultés.

On se borne donc à une simple mesure de la densité, et alors deux cas peuvent se présenter : ou le lait pèse plus de 1029, et le lacto-densimètre le déclare bon; ou bien il pèse moins, et il est rejeté. Le degré minimum pour le lait pur de Paris doit être 1030 à 15° pour le lait non écremé, et de 1033,50 pour le lait écremé.

Du lait fraudé peut cependant avoir la densité du lait

pur ; ainsi on aura retiré une partie de la crème et la densité de 1030 se sera élevée à 1032 ; on y ajoutera 1/10 d'eau, et la densité descendra à 1029. Bien plus, comme certains laits s'élèvent normalement à 1035 ou 1036, surtout après soustraction de crème, on voit que l'addition de 2/10 d'eau ne sera pas dévoilée par une prise de densité.

M. le professeur Sambuc a proposé de prendre la densité du petit lait, après élimination du caséum et du beurre, les éléments les plus variables du lait (voir *Archives de médecine navale*, août 1879). Déjà MM. Vernois et Becquerel avaient fait construire sous le nom d'*hydrolactomètre* un petit instrument pour mesurer la quantité d'eau que renferme le petit lait.

Mais les instruments basés sur la densité du lait sont en défaut toutes les fois qu'on a ajouté au lait, en même temps que de l'eau, des substances solubles et non coagulables par les acides ou la chaleur, qui en augmentent la densité.

Lorsqu'on veut établir la composition d'un lait avec exactitude, il faut avoir recours à une analyse chimique, qu'aucun instrument ne peut remplacer. Il faut doser le beurre, la caséine, le sucre de lait et les sels solubles.

Voici, par exemple, la méthode de M. Péligot :

On évapore au bain-marie une quantité déterminée de lait et, lorsque le résidu ne perd plus, on en prend le poids ; la différence des deux pesées donne le poids de l'eau.

Le résidu est traité par un mélange d'éther et d'alcool qui dissout la matière grasse ; le nouveau résidu de ce traitement, séché et pesé, donne par différence le poids du beurre.

Il est resté la caséine, le sucre et les sels ; on traite par l'eau froide, qui enlève le sucre et les sels ; la caséine restante est desséchée avec précaution et pesée.

Le sucre de lait peut être dosé par les moyens ordinaires, la saccharimétrie, le réactif cupro-potassique. Ce titrage du sucre suffit souvent pour déterminer si le lait a été allongé d'eau ; on opère sur le petit lait avec la liqueur cupro-potassique, ce qui se fait assez vite ; tout lait qui ne donne pas, d'après Poggiale, 40 gr. 38 de sucre par litre de petit lait, n'est pas pur.

Détermination des taches de lait et de colostrum sur le

Ces taches macérées dans l'eau distillée, même lorsqu'elles sont anciennes, donnent à l'examen microscopique de rares globules graisseux et les corps granuleux qui caractérisent le colostrum (fig. 92).

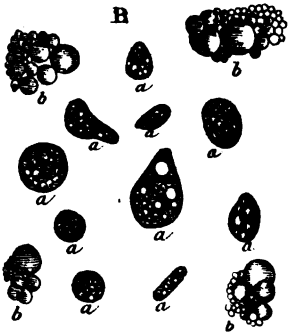


Fig. 92. — Eléments du colostrum.
a. Corps granuleux. — *b*. Globules agglomérés.

En traitant les taches par l'acide acétique et l'éther, les globules graisseux disparaissent en grande partie, mais non complètement; la plupart de ceux que l'on retrouve sont déformés et présentent quelquefois une forme analogue à celle des larmes bataviques; quelques corps granuleux persistent également.

On doit également rechercher la caséine et le sucre à l'aide des réactifs indiqués plus haut.

§ 7. — Falsification et analyse des sucres.

Depuis un certain nombre d'années, les sucres commerciaux ne sont plus jugés par leurs caractères physiques, mais par l'analyse aussi complète que possible.

On détermine l'eau, la glucose, le sucre (saccharose), les cendres, les matières organiques étrangères.

A. Le dosage de l'eau se fait par les procédés ordinaires, en desséchant à 100° un poids déterminé du sucre en essai.

B. La glucose se dose par la liqueur cupro-potassique de Fehling.

Cette liqueur laisse déposer du cuivre sous l'influence de la lumière, ce qui change son titre. M. Pasteur a donné la formule d'une liqueur inaltérable :

On fait dissoudre séparément : soude caustique, 130 grammes; acide tartrique, 105; potasse caustique, 80; sulfate

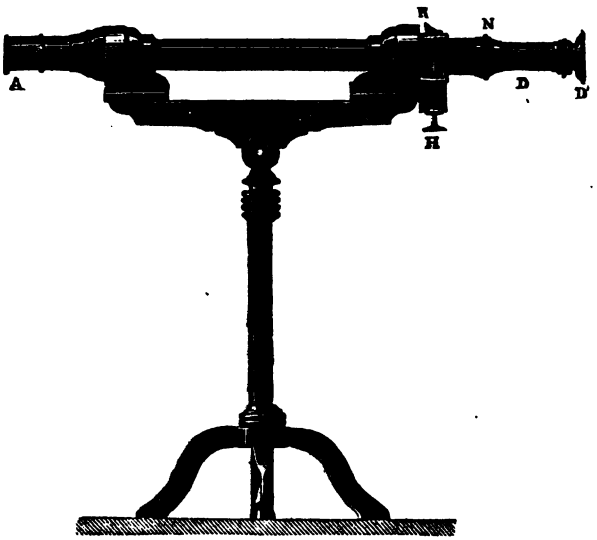


Fig. 93. — Saccharimètre de Soleil.

cuivrique, 40. On mélange et on complète le volume à 1000 centimètres cubes.

C. Le dosage de la saccharose, ou sucre cristallisable, se fait à l'aide du saccharimètre de Soleil (fig. 93), dont voici le principe [1] :

16 gr. 35 de sucre pur, desséché à 100°, sont dissous dans l'eau de manière que la solution ait un volume de

1. Voir la description de l'instrument dans les ouvrages spéciaux, ou dans la *Notice du nécessaire saccharimétrique* de Clerget.

100 centimètres cubes; cette liqueur, observée dans un tube de 0 m. 20 de longueur, détermine une déviation du plan de polarisation que compense l'action de 1 millimètre de quartz. L'appareil doit indiquer 100 divisions quand on a obtenu l'égalité des teintes entre les deux moitiés du disque lumineux. Avec de l'eau pure dans le tube, on aurait zéro.

Pour faire le titrage du sucre brut, on en pèse également 16 gr. 35 [1], que l'on dissout de même dans 100 centimètres cubes; si les liqueurs sont colorées, on y ajoute 5 centimètres cubes d'une solution concentrée de sous-acétate de plomb. Les principes colorants et organiques sont précipités complètement; on filtre rapidement, et la liqueur claire est examinée de suite dans le tube du saccharimètre; le nombre de degrés observés doit être augmenté dans le rapport du volume de sous-acétate ajouté.

Avec les sucres de betteraves, où la proportion de glucose est presque nulle, on obtient immédiatement le titre du sucre par l'examen optique.

Dans les sucres de canne, surtout ceux préparés par les anciens procédés, il y a une forte proportion de glucose, et il faut avoir recours à un second examen après l'inversion du sucre de canne. Pour cela, on prend 50 centimètres cubes de la solution de sucre, et on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on porte le mélange dans un bain-marie à une température qui ne dépasse pas 70° et qu'on maintient pendant dix minutes. Quand le liquide est refroidi, on fait un nouvel examen optique, dans un tube de 0 m. 22 de long, pour compenser l'addition d'acide. Pour obtenir l'égalité de teinte des demi-disques, il faut faire marcher l'index en sens inverse de la première opération, et la distance parcourue entre la rotation primitive et celle que l'on obtient mesure la somme de l'action du sucre observée avant et après l'acidulation.

1. Les polarimètres employés en Allemagne ont le point 100 correspondant à une solution de 26gr,48 de sucre pur dans 100 centimètres cubes de liqueur. En Belgique et en France, on a reconnu qu'il ne fallait que 16gr,20 de sucre pour une déviation $= +100°$.

S'il y avait encore déviation à droite, ce serait la preuve d'une grande quantité de glucose dextrogyre, et alors il faudrait prendre non la somme, mais la différence des déviations. Autrement dit, quand les déviations obtenues sont de sens contraire, elles s'ajoutent; lorsqu'elles sont de même signe, elles se retranchent. Si le coefficient de l'inversion était constant, le problème serait ainsi exactement résolu; mais la température modifie le pouvoir optique des sucres lévogyres, et il faut en tenir compte. Pour cela, le tube qui renferme la solution porte une tubulure verticale, dans laquelle on place un thermomètre. M. Clerget a dressé une table donnant de + 10° à + 35° les sommes des rotations directes ou inverses correspondant aux titres des dissolutions. De plus, à chaque chiffre ainsi rectifié correspond deux colonnes : la première indique la quantité de sucre pour 100 de la solution analysée, et la seconde le poids de sucre par litre.

Exemples :

1° Soit, avant l'inversion, + 75; après l'inversion, — 20; total, 95°.

2° Soit, avant l'inversion, + 80; après l'inversion, × 26; différence, 54°.

Il suffit de chercher dans la table les chiffres correspondant au degré trouvé à la température observée.

La méthode d'inversion par un acide et la seconde détermination optique, en notant la température, sont des opérations longues et délicates; on peut les éviter en procédant, d'après M. Otto, de la manière suivante :

On ajoute à la solution de sucre, pesé pour l'essai, de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline, et on fait bouillir; après refroidissement, on neutralise exactement par l'acide acétique, on ramène à 100 centimètres cubes, et s'il y a lieu on ajoute de l'acétate de plomb; enfin on soumet à l'observation dans le saccharimètre.

Le sucre incristallisable ayant été détruit, l'effet polarimétrique est délivré de l'influence lévulogyre, et on obtient la quantité exacte de sucre cristallisable. Le titrage par la liqueur de Fehling étant fait en même temps, la proportion des deux sucres est déterminée.

Depuis quelques années, M. Laurent a construit un nouveau saccharimètre éclairé par la lumière monochromatique que donne le sel marin dans une flamme.

Ce *saccharimètre*, dit *à pénombres*, présente deux demi-disques de teinte neutre et de même intensité, lorsque l'instrument est au zéro ; un liquide actif fait changer cette égalité de teinte, et, comme dans l'appareil de Soleil, on

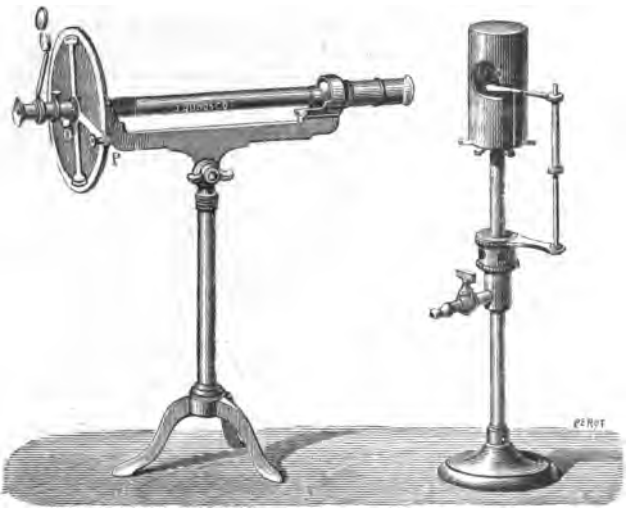


Fig. 94. — Saccharimètre à pénombres.

ramène à la teinte uniforme à l'aide du jeu de l'instrument.

Quand on a placé le tube l'observation, on voit une des pénombres d'un gris clair et la seconde d'un autre gris ; on tourne l'alidade du côté du sucre cristallisable, jusqu'à ce qu'on obtienne l'égalité des pénombres, et le nombre des divisions parcourues indique en centièmes le sucre cristallisable.

Cet instrument, quoique plus simple que le saccharimètre de Soleil, a l'inconvénient d'exiger des liqueurs com-

plètement décolorées, afin de bien apprécier la différence de teinte des deux pénombres (fig. 94).

D. Le dosage des cendres par incinération directe est une opération longue et difficile, parce qu'on obtient d'abord un charbon imprégné de sels fusibles, qui s'opposent à son oxydation, et qu'une température trop élevée volatilise certains sels, comme les chlorures.

On arrive à des résultats exacts en suivant la méthode de M. Scheibler, qui consiste à ajouter au sucre quelques gouttes d'acide sulfurique et à évaporer à sec; après cela, l'incinération devint facile. Il recommande de faire la calcination dans un moufle que l'on peut former de deux feuilles de platine recourbées et à bords réunis par un simple pliage. On y place la petite capsule de platine et on la dispose sur des fils de platine attachés à un support quelconque, en lui donnant une légère inclinaison pour produire un tirage intérieur. Comme la transformation des chlorures et des alcalis libres en sulfates augmente le poids des cendres, on en retranche 1/10 ou on le multiplie par 0,8.

La connaissance de la proportion de ces chlorures est d'un intérêt sérieux, puisqu'en se combinant au sucre ils déterminent des pertes. On admet que, en multipliant par 4 le poids des cendres pour 100 de sucre, on obtient le poids du sucre entraîné par les chlorures du raffinage et qu'il faut retrancher de la quantité obtenue à l'analyse.

E. Les matières organiques s'obtiennent par différence, en retranchant de 100 parties la somme des poids de l'eau, de la glucose, du sucre et des cendres; mais le dosage des matières gommeuses, albumineuses et colorantes, peut se faire en les précipitant par le sous-acétate de plomb. Le précipité, séché et pesé, puis calciné et pesé de nouveau, en donnera le poids par différence. Depuis quelque temps, on suit un procédé moins rigoureux et plus rapide : on dose l'eau, la glucose; les cendres sont multipliées par 0,8; les 4/5 des cendres donnent approximativement le poids des matières organiques.

En faisant la somme de ces quatre chiffres et retranchant

de 100, on a le sucre par différence. Ce procédé commercial est nommé analyse aux quatre cinquièmes.

Procédé de Payen. — Ce mode d'essai, très simple, repose sur l'insolubilité du sucre de canne dans une liqueur qu en est saturée, celle-ci pouvant se charger des substances étrangères.

On prend 10 grammes du sucre en essai, on les introduit dans un tube de 0 m. 30 de long et de 0 m. 015 de diamètre, on les agite d'abord avec 10 centimètres cubes d'alcool absolu pour enlever les 3 à 5 0/0 d'eau que contiennent les sucres bruts; on laisse déposer et en décante. Cela fait, on verse dans le tube 50 centimètres cubes de solution saturée de sucre candi pur, on agite, on laisse déposer, on décante; ces lavages sont renouvelés, et, après le troisième, on en fait un dernier avec de l'alcool pur pour enlever la liqueur sucrée qui peut être restée interposée entre les cristaux. Il ne reste plus qu'à recueillir la matière, à la dessécher et à la peser; son poids donne juste la quantité de sucre cristallisable contenu dans les 10 gr.; la différence est le poids des matières étrangères.

La liqueur d'épreuve se prépare en dissolvant 50 grammes de sucre pur et sec dans un litre d'alcool à 85° auquel on a ajouté 50 centimètres cubes d'acide acétique. Pour maintenir la saturation de cette solution sucrée, il est bon d'y introduire quelques cristaux de sucre candi.

Falsifications du sucre. — La falsification la plus commune consiste à y mêler de la *glucose;* on y a introduit plus rarement du *sucre de lait*, de la *dextrine*, de l'*amidon;* puis du *sable*, de la *craie*, du *plâtre.* C'est surtout dans les sucres en poudre et dans les cassonades que ces dernières adultérations ont été constatées.

Nous avons vu comment on reconnait et on dose les glucoses et le sucre de lait; pour ce dernier, on peut l'isoler des mélanges par l'alcool faible à 20°, qui ne le dissout pas. Traitant un sucre par ce moyen, il reste une poudre blanche qui doit être soluble dans l'eau pure; si une partie était insoluble dans l'eau, ce pourrait être de l'amidon, reconnaissable à sa coloration bleue par l'iode; il en serait de même pour les farines.

Quant aux autres matières, craie et plâtre, on les reconnaîtrait non seulement à leur insolubilité dans l'alcool et dans l'eau, mais à leurs caractères chimiques de carbonate et de sulfate de chaux.

La dextrine peut être reconnue : par l'alcool, qui donne lieu à un précipité gélatineux ou à un trouble marqué de la solution aqueuse de sucre; par la coloration brun rougeâtre ou violacée qu'elle prend sous l'influence de l'iodure ioduré de potassium; par l'impossibilité de purifier complètement le liquide par le sous-acétate de plomb, par la différence de polarisation avant et après l'inversion; enfin par l'action absorbante que le charbon animal exerce sur la dextrine (M. Scheibler).

§ 8. — Falsification des farines.

La farine de blé surtout est l'objet de mélanges fraudu-

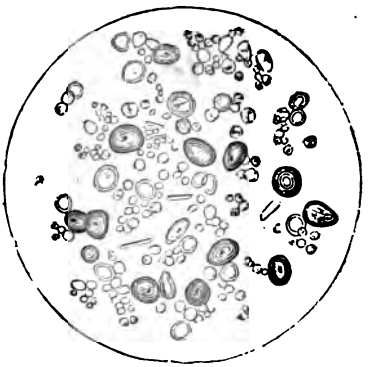


Fig. 95. — Amidon de blé.

leux avec des fécules étrangères d'un prix moindre. Pour faire l'essai d'une farine, on détermine : 1° son odeur, sa saveur et sa couleur; 2° sa proportion d'humidité pour 100 parties; 3° le poids et la qualité du gluten obtenu pour 100. 4° On recherche les amidons différents de l'amidon de blé (fig. 95).

Le microscope, aidé de quelques réactifs, est le plus sûr moyen de distinction (Donny).

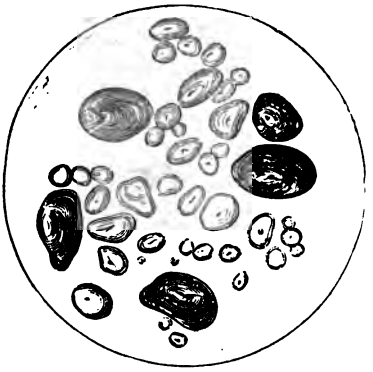


Fig. 96. — Amidon et fécule.

La *fécule de pomme* de terre se reconnaît à ce qu'une solution aqueuse de potasse, à 2 pour 100, qui touche

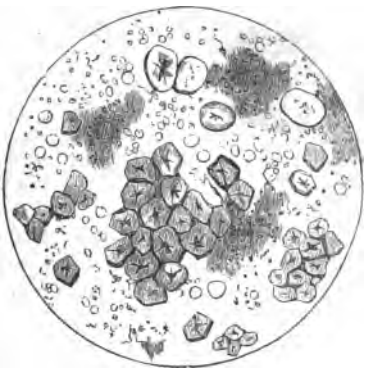


Fig. 97. — Maïs.

peu aux globules d'amidon de blé, fait gonfler considérablement les grains de fécule, qui apparaissent comme des outres aplaties. On juge bien de leur dimension par

l'eau iodée qui colore en bleu la fécule désagrégée, dont le volume est 10 à 15 fois celui de l'amidon de blé (fig. 96).

La *farine de riz* et *de maïs* donne, pour le riz, des grains inégaux polyédriques, très petits, adhérents souvent à des fragments anguleux, demi-translucides, provenant du périsperme corné. Pour le maïs, on voit des granules polygonaux ayant au centre une sorte d'étoile ou une croix noire (fig. 97).

Sarrasin et graine de lin. — Se reconnaissent au micros-

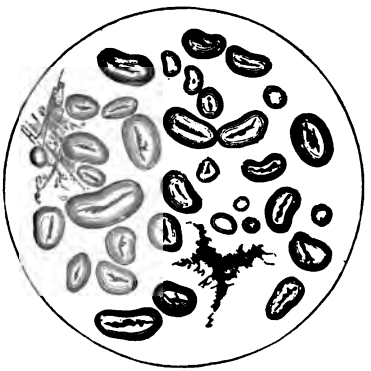


Fig. 98. — Légumineuses.

cope; pour le premier par les particules noirâtres du périsperme, ce qui donne à la farine une couleur d'un blanc terne, sale; la graine de lin donne aussi des fragments pelliculaires brillants et bruns du périsperme de la graine.

Farines des légumineuses. — Ce sont les falsifications les plus fréquentes, surtout avec la féverolle. On les reconnait au microscope :

1° A l'aspect des grains d'amidon, qui se rapprochent de ceux de fécule par leur volume, mais dont la forme est ovoïde ou réniforme; de plus ils offrent uue fente horizontale irrégulièrement frangée, à la manière d'une arête de poisson, ce qui les fait ressembler souvent à de petits pains de miche (fig. 98).

2° Le traitement de ces granules amylacés par une solution de potasse à 10 0/0 dissout l'amidon et laisse sur le microscope le tissu cellulaire réticulé à mailles polyédriques, qui caractérise les légumineuses (fig. 99).

3° M. Donny a donné un procédé chimique spécial qui consiste à exposer successivement la farine à l'action des vapeurs d'acide azotique, puis d'ammoniaque ; la farine

Fig. 99. — Réseau cellulaire des légumineuses [1].

de féverolles et de vesces prend alors une couleur pourpre tandis que celle de blé reste jaune.

4° On peut faire macérer la farine avec 2 parties d'eau à 30°, filtrer et précipiter la légumine par l'acide acétique. Celle-ci apparaît au microscope sous forme de lamelles à bords frangés que l'iode ne colore pas, solubles dans les alcalis et précipitables par les acides.

Les mêmes moyens permettent de reconnaître dans le pain les fécules étrangères ; on malaxe le pain sous un filet d'eau au-dessus d'un tamis, et on exprime le dépôt d'ami-

1. Une grande partie des figures d'éléments microscopiques que nous avons représentées dans cet ouvrage ont été empruntées à l'excellent livre que MM. Bauregard et Galippe viennent de publier sous le titre de : *Guide de l'élève et du praticien pour les travaux pratiques de micrographie.* G. Masson, éditeur.

don formé; les parties inférieures sont plus riches en fécules étrangères, les supérieures en débris de tissus cellulaires.

Toutes les fois que des experts auront à juger une des questions résumées dans ce chapitre, ils devront consulter les ouvrages spéciaux et en particulier le *Dictionnaire des falsifications* de Chevalier et Baudrimont.

FIN

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Absinthe 23
Acétimétrie 385
Acide acétique 172
— arsénieux 214
— arsénique 212
— azotique 185
— carbonique 55
— chlorhydrique 42, 183
— chromique 266
— citrique 178
— cyanhydrique 23
— fluorhydrique 42
— formique 171
— méconique 108
— osmique 255
— oxalique 174
— picrique 168
— phénique 151
— pyrogallique 156
— salicylique 169
— sélenhydrique 63
— sulfureux 42
— sulfurique 180
— tartrique 176
— thymique 154
Aconit, aconitine 129
Air confiné 64
Alcalis caustiques 188
Alcaloïdes : méthode générale de recherche 73
— fixes 105
— liquides et volatils 93
Alcools 10
Alcool amylique 15
— crésylique 154
— éthylique 12
— méthylique 11
Allumettes phosphoriques 29, 38
Aluminium 269
Altération des écritures 343
— des monnaies 350
Amanitine 139
Ammoniaque 51
Amylène 17
Analyse des gaz 68
Anesthésiques 16
Aniline 100
Antiarine 116
Antidotes 4
Antimoniaux 227
Antimoniure d'hydrogène 64
Apomorphine 107
Appareil de Blondot, pour phosphore 33
— de Bloxam, pour arsenic 226
— de Danger et Flandin, pour le mercure 239
— de Lallemand-Perrin 13
— de Marsh 219
— de Mitscherlich 31
— de Otto, pour l'arsenic. 221
— pour la recherche du chloroforme 19
— pour doser l'ammoniaque 55
— pour l'analyse des gaz. 69
Argent 247
Armes à feu 339
Arsenicaux 212
Atropine 119
Azote 41
Azotates 193

B

Baryum 197
Belladone 120
Benzine 100
Beurres 397
Bière 150-168

PLANCHE IX.

Un famélique dans les Indes (d'après Lacassagne).

Cette figure montre à quel degré d'épuisement et d'émaciation peut arriver l'organisme par suite de la privation à peu près complète et prolongée des aliments, comme on l'observe dans les pays soumis à toutes les horreurs de la famine, particulièrement aux Indes.

O. Doin, éditeur, Paris.

Sang : cristaux du sang..... 307
— origine des taches..... 297
Seigle ergoté..... 138
Solanine..... 124
Spectroscopes 288
Sperme humain au microscope.. 327
— (taches de)..... 324
Spermatozoïdes..... 328
Staphysaigre 132
Strontium (sels de) 200
Strychnine..... 108
Substances diverses d'origine organique 143
Sulfhydrate d'ammoniaque 62
Sulfocyanure 28
Sulfure de carbone..... 71

T

Tabac..... 98
Tableau synoptique des alcaloïdes..... 88
Taches de boue..... 324
— d'écoulement blennorrhagique 331
— d'écoulement vaginal leucorrhéique..... 330
— d'excrément de mouches et de puces..... 323
— d'excréments de punaises. 322
Taches de lait et de colostrum.. 412
— de liquide amniotique... 317
— de lochies 316
— de matière cérébrale.... 319
— de matières fécales..... 318
— de méconium..... 318
— de mucus vaginal..... 330
— de salive..... 331
— de sang..... 296
Tanghin 118
Thalictrine 132
Thallium 195
Thymol 154

U

Upas antiar..... 116
— tieuté..... 117
Uranium 268

V

Vératrine..... 132
Vermillon 235
Vert-de-gris..... 241
Vins 365
Vinaigres..... 385

Z

Zinc (recherche toxicologique du). 256

TABLE ANALYTIQUE

CHAP. I. — INTRODUCTION. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES..... 1

Définition de la chimie légale et toxicologique, 1. — Objets soumis à l'analyse, 2. — Examen préalable des matières suspectes, 2-3. — Contre-poisons, 4.

CHAP. II. — MÉTHODE GÉNÉRALE POUR LES RECHERCHES TOXICOLOGIQUES..... 6

Ordre adopté dans l'ouvrage, 8. — Rapport du chimiste expert, 9.

CHAP. III. — RECHERCHES DES POISONS VOLATILS..... 10

§ 1. — *Des liqueurs spiritueuses ou des alcooliques*..... 10

Recherche de l'esprit de bois, 11 ; — de l'alcool éthylique, 12. — Recherche de l'alcool amylique, 15.

§ 2. — *Dérivés alcooliques. Anesthésiques*..... 16

Ether ordinaire, 16. — Amylène, 17. — Chloroforme, 18. — Chloral, 20.

§ 3. — *Huiles essentielles*..... 21

Huile de sabine, de rue, de moutarde, 22. — Essence d'amandes amères, de mirbane, 22. — Absinthe, camphre, 23.

§ 4. — *Composés toxiques du cyanogène*..... 23

Recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique, 24. — Cyanures toxiques, non toxiques, 26. — Cyanure de mercure, 27. — Sulfocyanures, 28.

§ 5. — *Recherche du phosphore*..... 28

Considérations générales, 28. — Recherche toxicologique, 29. — Procédé de Mitscherlisch, 30. — Modification de Scheerer, 30. — Méthode de Dussart et Blondlot, 32. — Procédés de Lipowitz et de Taylor, 34. — Observations au procédé de Mitscherlisch, 35. — Transformations chimiques des produits obtenus, 36. — Allumettes et pâtes au phosphore, 38. — Phosphures, 38.

§ 6. — *Gaz et vapeurs toxiques*..... 39
Généralités, 39. — Classification des gaz, 40. — Hydrogène, 40. — Azote, protoxyde d'azote, hydrogènes carbonés gazeux, 41. — Gaz chlorhydrique, gaz fluorhydrique, gaz sulfureux, 42. — Bioxyde d'azote, 43. — Chlore, 44. — Brome, 45. — Iode, 48. — Chlorure et bromure d'iode. 50. — Iodoforme, 51. — Gaz ammoniac, 51. — Acide carbonique, 55. — Oxyde de carbone, 58. — Hydrogène sulfuré, 60. — Hydrogène arsénié, 63. — Hydrogène phosphoré, hydrogène antimonié, 64. — Appendice aux gaz, air confiné, 64. — Gaz d'éclairage, 66. — Analyse des gaz, 68. — Sulfure de carbone, 71.

CHAP. IV. — ALCALOÏDES. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES..... 73

§ 1. — *Méthode générale de recherche*..... 75
Réactifs employés pour caractériser les alcaloïdes, 80. — Tableau de M. Valser, 86. — Tableau synoptique de M. Hétet, 88.

§ 2. — *La dialyse appliquée à la toxicologie*..... 90

§ 3. — *Etude spéciale des alcaloïdes*..... 93
Alcaloïdes liquides et volatils, *conicine*, 93. — Empoisonnement par l'*Œnanthe crocata*, 95. — *Nicotine* et tabac, 98. — *Aniline*, nitro-benzine, 100. — Recherche de l'aniline, 102. — Couleurs d'aniline, 103.

§ 4. — *Alcaloïdes fixes*..... 105
Empoisonnement par l'*opium* et ses alcaloïdes, 105. — Recherche toxicologique de la *morphine*, 105. — Apomorphine, *codéine*, 107. — Acide méconique, *narcotine*, 108. — Empoisonnement par les *strychnées*, 108. — Recherche toxicologique de la strychnine, 110. — Brucine, 112. — Noix vomique, 113. — Fève de Saint-Ignace, 114. — Curare et curarine, 114. — Igasurine, antiarine, 116. — Upas tieuté, N'boundou, 117. — Tanghin, 118. — Ptomaïnes, 118. — Empoisonnements par les *Solanées* vireuses, 119. — *Atropine*, 119. — *Duboisine*, 123. — *Solanine*, 124. — Ésérine, fève de Calabar, 124. — Erythropléine, 126. — Pilocarpine, 128. — *Aconit* et aconitine, 129. — Delphine, 131. — Thalictrine, 132. — Alcaloïdes des colchicacées, *vératrine*, 132. — Jervine, sabadilline, *colchicine*, 136. — Seigle ergoté, *ergotinine*, 137. — Empoisonnements par les champignons, 138.

CHAP. V. — SUBSTANCES DIVERSES D'ORIGINE ORGANIQUE..... 143

§ 1. — *Digitaline*..... 143
Convallamarine, saponine, 148. — Elléborine, gratioline, 149. — *Picrotoxine*, 149.

§ 2. — *Phénols*..... 151
Phénol ordinaire, 151. — Créosote, thymol, 154. — *Santonine*, 155. — Acide pyrogallique, 156. — *Cantharidine* et cantharides, 157. — Anémonol, cardol, 162.

§ 3. — *Nitroglycérine*..... 163

CHAP. VI. — EMPOISONNEMENT PAR LES ACIDES..... 167

§ 1. — *Recherche des acides organiques*..... 167
Acide picrique, 168. — Acide salicylique, 169. — Acide formique, 171. — Acide acétique, 172. — Acide oxalique, 174. — Acide tartrique, 176. — Acide citrique, 178.

§ 2. — *Acides minéraux*..... 180
Acide sulfurique, 180. — Acide chlorhydrique, 183. — Acide azotique, 185.

CHAP. VII. — POISONS APPARTENANT AUX CLASSES DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCANINO-TERREUX..... 188

§ 1. — *Métaux alcalins*..... 189
Potasse, soude et leurs carbonates, 189. — Azotate et chlorate, 193. — Silicates de potasse et de soude, 194. — Thallium et ses composés, 195. — Recherche de l'oxyde de calcium, 196.

§ 2. — *Baryum (strontium, lithium)*..... 197
Recherche du baryum, 197. — Séparation du baryum, du strontium et du calcium, 200. — Sels de lithium, 200.

CHAP. VIII. — RECHERCHE DES POISONS MÉTALLIQUES..... 201

§ 1. — *Procédés de destruction des matières organiques*..... 202
Procédé de Frésénius et Babo, 203. — Destruction par l'azotate de potasse, 204. — Procédé par l'acide azotique, 205. — Destruction par la potasse, procédé de Wœhler, 205. — Procédé de Danger et Flaudin, 206. — Procédé de Schneider et Fyfe, 206. — Procédé par incinération directe, 206. — *Précipitation des métaux*, 207. — Métaux non précipités par l'hydrogène sulfuré, 211.

§ 2. — *Etude particulière des poisons métalliques*..... 212
Arsenicaux, 212. — Absorption de l'arsenic, organes à soumettre à l'analyse, 214. — Recherche de l'arsenic dans les matières suspectes, 215. — Séparation et constatation de l'arsenic, 217. — *Procédé de Marsh*, 218. — Examen comparatif des taches d'arsenic et d'antimoine, 223. — Procédé de Frésénius et Babo, 225. — Procédé de Bloxam, 226. — Dosage de l'arsenic, 227. — *Antimoniaux*, 227. — Précipitation de l'antimoine à l'état de sulfure, 229. — Appareil de Marsh pour antimoine, 230. — *Etain*, 231. — Recherche

toxicologique de l'étain, 232. — *Mercure*, 235. — Recherche toxicologique du mercure, 236. — Pile de Smithson, 237. Pile de Mayençon et Bergeret, 238. — Pile de Breek et Landerer, 238. — Appareil de Danger et Flandin, 238-239. — *Cuivre*, généralités, 241. — Recherche toxicologique, 241. — Cuivre normal, 242. — *Plomb*, généralités, 244. — Recherche toxicologique, 245. — *Argent*, généralités, 247. — Recherche de l'argent, 248. — *Bismuth*, généralités, 252. — Recherche du poison, 252. — *Or*, 254. — *Osmium*, acide osmique, 255. — *Zinc*, généralités, 256. — Recherche toxicologique, 257. — *Cadmium*, 259. — *Fer*, 260. — *Manganèse*, 262. — *Nickel* et *cobalt*, 264. — *Chrome*, 266. *Uranium*, 268. — *Aluminium*, 269.

CHAP. IX. — RECHERCHES SPÉCIALES, GÉNÉRALITÉS..... 272

§ 1. — *Du microscope*..... 273
Microscopes simples, 273. — Loupes, doublets, 274. — Microscopes composés, 275. — Pouvoir amplifiant des microscopes, 276. — Objectif à immersion, micromètre, 278. — Maniement du microscope, 279. — Reproduction des images microscopiques, 280. — Préparation des objets microscopiques, 281. — Réactifs pour les recherches microscopiques, 282. — Liquides conservateurs, 285. — Conservation des préparations, 286.

§ 2. — *Spectroscope*..... 288
Hématinomètres, 292. — Microspectroscopes, 294.

§ 3. — *Détermination des taches de sang*..... 296
Caractères physiques des taches de sang, 297. — Caractères chimiques et microscopiques des taches de sang, 299. — Le sang au microscope, 300. — Globules sanguins de l'homme et des animaux, 301. — Recherche du sang basée sur les caractères de l'hémoglobine, 307. — Le sang au spectroscope, 311.

§ 4. — *Taches diverses à déterminer*..... 316
Lochies, 316. — Liquide amniotique, 317. — Matières fécales, 318. — Méconium, 318. — Matière cérébrale, 319. — Punaises, 322. — Mouche et puce, 323. — Boue, 324.

§ 5. — *Caractères des taches de sperme*..... 324
Taches diverses se rapprochant des taches de sperme, 329. — Mucus vaginal, 330. — Ecoulement vaginal leucorrhéique, 330. — Ecoulement blennorrhagique, 331. — Mucus nasal, 331. — Salive, 331.

§ 6. — *Examen des cheveux et des poils*..... 332
Couleurs des poils, 333. — Poils arrachés, tombés, coupés, 334. — Poils d'animaux, 336.

§ 7. — *Examen des cendres d'un foyer*..... 338
Examen des armes à feu, 339.

CHAP. X. — EXPERTISES CHIMIQUES EN MATIÈRE CORRECTIONNELLE. 343

§ 1. — *De l'altération des écritures*..... 343
Encres indélébiles, papier de sûreté, 347. — Encres de sympathie, 348.

§ 2. — *Atération des monnaies et des alliages précieux*..... 350

§ 3. — *Fibres textiles*..... 353
Procédé Vétillard, 356. — Crins, 364.

§ 4. — *Essais des vins et liqueurs alcooliques*..... 365
Dosage de l'alcool, 366. — Extrait solide des vins, 369. — Matières colorantes des vins, 372. — Platrâge, 379. — Dosage du tartre, 379. — Acides du vin, 380. — Glycérine, 380. — Eaux-de-vie et alcools, 381. — Impuretés des alcools, falsifications, 383.

§ 5. — *Vinaigres, titrage et falsifications*..... 385
Acétimétrie, 385. — Falsifications, 387.

§ 6. — *Corps gras, beurre, lait*..... 389
Huiles, 389. — Dosage des acides dans les huiles, 396. — Beurre, ses falsifications, 397. — Graisses animales, 408. — Falsifications du lait, 409. — Détermination des taches de lait et de colostrum, 412.

§ 7. — *Falsifications et analyse des sucres*..... 413

§ 8. — *Falsifications des farines*..... 420

COULOMMIERS. — TYP. PAUL BRODARD.

PLANCHE I.

FIG. 1.

Ganglion axillaire d'un homme qui avait été tatoué (d'après Casper).

Le tatouage avait disparu depuis sept ans. On voit sur la figure quelle grande quantité de cinabre s'était déposée dans le ganglion axillaire. Le dessin a été fait quatre jours après la mort, au mois de décembre; l'homme était âgé de soixante ans.

FIG. 2.

Noyau d'ossification de l'extrémité inférieure du fémur d'un nouveau-né à terme (d'après Casper).

Ce noyau d'ossification a été dessiné grandeur naturelle; il a 6 millimètres de diamètre. L'enfant, né à terme, robuste, avait vécu et était mort d'apoplexie cérébrale peu de temps après sa naissance. L'auréole rougeâtre qui entoure le noyau d'ossification est le résultat de la putréfaction; sur les cadavres frais, le noyau d'ossification se présente avec une couleur nettement circonscrite au milieu de la couleur blanche du cartilage.

FIG. 3.

Hypostase du tissu cellulaire sous-cutané, lividité cadavérique (d'après Casper).

Peau du dos d'une femme dessinée vingt-quatre heures après la mort. Le cadavre avait reposé tout ce temps sur le dos. L'incision pratiquée avec le scalpel montre très exactement l'absence de toute infiltration sanguine (qui existerait si c'était une ecchymose) et fait voir au contraire un pointillé sanguin provenant des gouttes de sang qui sortent des veines coupées, signe diagnostique certain de la lividité cadavérique.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE II.

FIG. 1.

Brûlure faite sur un cadavre (d'après Lacassagne, *Précis de médecine judiciaire*).

Ce dessin montre les phénomènes produits par une brûlure sur le cadavre, c'est-à-dire le soulèvement de l'épiderme en forme de bulle, mais *sans réaction inflammatoire*.

FIG. 2.

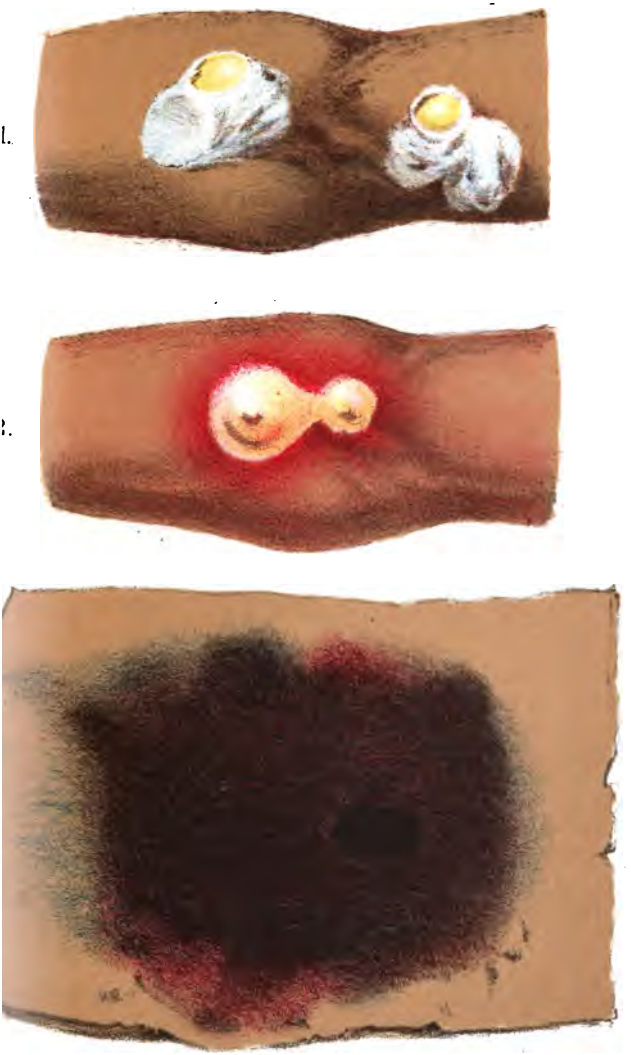
Brûlure faite sur le vivant (idem).

Elle présente une différence très nette avec la précédente; elle est surtout caractérisée par l'existence de l'*auréole inflammatoire* qui entoure la partie brûlée.

FIG. 3.

Plaie par armes à feu (d'après Casper).

Plaie d'entrée produite par une balle *pointue*, que s'était tirée un jeune homme de vingt-deux ans. Le projectile était entré dans la région du cœur, avait traversé le poumon gauche et s'était arrêté au milieu des ligaments qui séparent la septième de la huitième vertèbre cervicale. On voit très nettement sur la peau les traces de la brûlure produite, l'explosion du coup tiré à bout portant et le pointillé laissé par les grains de poudre.



O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE III.

FIG. 1.

Plaie par arme à feu; trou d'entrée (d'après Casper).

FIG. 2.

Plaie par arme à feu; trou de sortie (idem).

La figure 1 représente l'ouverture d'entrée et la figure 2 l'ouverture de sortie d'une balle trouvée sur le corps d'un homme de quarante-cinq ans qui s'était suicidé couché sur un sopha. La balle du pistolet (*ronde*) était entrée à gauche dans la région du cœur, entre la cinquième et la sixième côte, et était sortie à droite dans la région du dos, entre la dixième et la onzième côte. Les poils de la poitrine, autour de la blessure, avaient été brûlés. La balle avait traversé le cœur, le diaphragme et le foie. Casper fait remarquer la différence des désordres produits à l'ouverture d'entrée suivant la forme de la balle. (Voir pl. II, fig. 3, balle pointue, et pl. III, fig. 1, balle ronde.)

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE IV.

FIG. 1.

État des organes thoraciques dans un cas de suffocation (d'après Lacassagne).

Cette figure montre très nettement les *ecchymoses sous-pleurales* et *sous-péricardiques* qu'on trouve dans les cas de suffocation à la surface des poumons et du cœur. Ce sont de petites taches d'un rouge foncé presque noires et dont les dimensions varient depuis celle d'une tête d'épingle jusqu'à celle d'une petite lentille.

FIG. 2.

Sillon du cou chez un pendu dans un cas de suicide (d'après Lacassagne).

1.

Fig. 2.

O. Doin, éditeur, Paris.

[illegible]

[illegible] d'un pendu mort par asphyxie (Après Casper).

La muqueuse de la trachée présentait, dans le cas que reproduit Casper, une injection rouge vermeille extraordinairement marquée; la congestion était arrivée à un tel point qu'elle avait déterminé, fait assez rare, une véritable ecchymose, que l'on voit à la paroi postérieure. L'orifice du larynx et de la trachée était rempli d'une écume rougeâtre qu'on a enlevée, sur l'un des côtés de la trachée, pour laisser voir l'injection de la muqueuse.

Pl. V.

Paris.

Imp. Lemercier

PLANCHE VI.

Fig. 1.

Hypostase sanguine cadavérique de la colonne vertébrale (d'après Casper).

Cette préparation a été faite sur le corps d'un homme de cinquante ans, mort d'une phthisie pulmonaire, cinq jours après la mort. Le cadavre avait reposé sur le dos dans une cave, par une température de + 10 à + 12° R.

Fig. 2.

Sillon strangulatoire produit après la mort (d'après Casper).

Un aliéné, très maigre, fut pendu par une température de + 12 à + 15° R., soixante heures après sa mort, à un poteau au moyen d'une corde entourant le cou par un nœud coulant, et fut tiré fortement par les pieds. Deux heures après, le cadavre fut dépendu et examiné, et on en fit le dessin. Le lien passait sur le larynx; le sillon était large de 4 millimètres et profond de 2 millimètres, d'un brun sale, momifié, et tournant sans interruption autour du cou.

fig. 1.

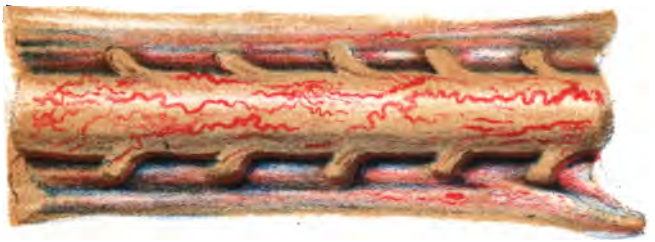


fig. 2.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE XIX.

FIG. 1.

Poumons d'un enfant mort-né, ayant respiré et ayant été soumis à l'insufflation artificielle (d'après Casper).

L'accouchement avait été très difficile, l'enfant extrait avec le forceps, était mort. Les deux poumons, surtout le droit, et le cœur, étaient parsemés d'une grande quantité d'ecchymoses pétéchiales. Le poumon gauche, insufflé, a pris la couleur rouge foncé et un aspect spongieux, un gonflement emphysémateux que rend imparfaitement la figure. Néanmoins ce dessin est instructif, car il montre, en dehors des ecchymoses pétéchiales, la couleur rouge brunâtre uniforme, non tachée de marbrures du poumon qui n'a pas respiré, et la couleur rouge cinabre, et également non tachée de marbrures du poumon qui a été insufflé.

FIG. 2.

Poumon gauche d'un enfant qui a respiré (d'après Casper).

Les bords du poumon, d'un rouge plus clair, et les marbrures bleuâtres constituent les signes caractéristiques de la respiration.

Casper fait remarquer que les poumons représentés sur les planches XIX et XX offrent des colorations différentes, bien que tous aient respiré complètement. Ce fait montre que les nuances des poumons des nouveau-nés sont tellement nombreuses qu'il faudrait au moins vingt ou trente dessins pour les figurer toutes.

PLANCHE VII.

FIG. 1.

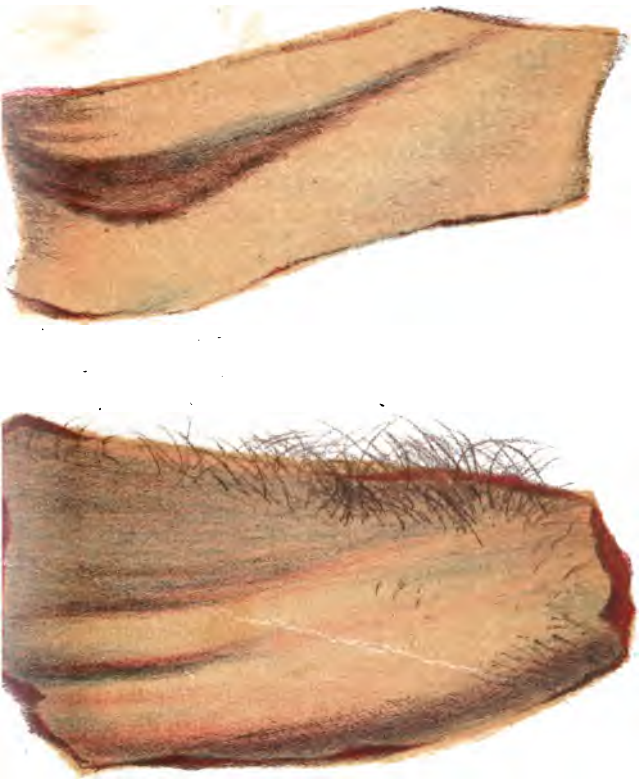
Sillon strangulatoire d'un pendu suicidé (d'après Casper).

Cette figure représente un sillon très momifié. L'homme s'était pendu avec un lien de chanvre. Le dessin a été pris cinq jours après la mort. Le lien était situé sur le larynx. La portion du côté droit du cou que l'on a dessinée est celle sur laquelle se trouvait le nœud. Le sillon, d'une teinte sale, mais sans trace d'ecchymose, gagnait sans interruption le côté gauche du cou et allait se perdre dans la région de l'apophyse mastoïdienne.

FIG. 2.

Sillon strangulatoire d'un pendu suicidé (d'après Casper).

Sillon strangulatoire dessiné deux jours après la pendaison. Ce sillon est très peu marqué, bien que la pendaison ait eu lieu pendant la vie. Il était situé entre le larynx et l'os hyoïde; le côté du cou qui a été dessiné est le côté gauche. Le sillon est très peu profond, d'un brun sale, et dans certaines parties d'un gris rougeâtre, mou et sans trace d'ecchymose. Du côté droit du cou, le sillon se perdait complètement; à l'endroit où il reparaissait, il était extrêmement faible et comme une traînée blanchâtre depuis l'apophyse mastoïde jusqu'à la région postérieure du cou.



O. Doin, éditeur, Paris.

FIG. 1.

Sillon strangulatoire produit un quart d'heure après la mort (d'après Casper).

Côté gauche du cou d'un homme qui, étant mort d'une maladie interne, eut un quart d'heure après le cou fortement serré avec un lien large de 5 millimètres. Le sillon strangulatoire a été dessiné très fidèlement trois jours après. Comme on le voit, ce sillon se reconnaît par une teinte sale.

FIG. 2.

Écorchures de la peau faites après la mort (d'après Casper).

Il est très important de savoir distinguer les écorchures qui ont l'apparence d'ecchymoses et qui sont produites après la mort, soit volontairement, soit accidentellement, des blessures reçues pendant la vie. Si à une région quelconque d'un cadavre on frotte avec une brosse dure ou un morceau de laine épais, de manière à produire une excoriation, ou si l'on traîne un cadavre sur un plancher rugueux, vingt-quatre heures après on observe des phénomènes que l'on pourrait prendre pour des traces de violences produites pendant la vie : ce sont des taches d'un rouge brun sale plus ou moins grandes et d'un rouge vermeil clair, très faciles à distinguer de la couleur du cadavre, des croûtes d'un brun jaune sale qui sont desséchées et dures à couper selon la force qui a été employée. La figure ci-contre représente une portion de cuisse d'une vieille femme qui était morte d'un cancer au sein; cette région a été frottée avec un morceau de flanelle rugueuse douze heures après la mort; le dessin a été fait trente heures après cette opération.

Fig. 1.

Fig. 2.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE IX.

Un famélique dans les Indes (d'après Lacassagne).

Cette figure montre à quel degré d'épuisement et d'émaciation peut arriver l'organisme par suite de la privation à peu près complète et prolongée des aliments, comme on l'observe dans les pays soumis à toutes les horreurs de la famine, particulièrement aux Indes.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE X.

Tête, cou et partie supérieure d'un noyé après trois mois de séjour dans l'eau (d'après Casper).

Ce cadavre avait séjourné trois mois dans l'eau; on voit d'après la figure la putréfaction diminuant de haut en bas. On voit également qu'au milieu de la couleur presque noire de la tête se trouvent quelques taches d'un brun foncé. La déformation des traits et la boursouflure uniforme de tous les téguments sont souvent encore plus prononcés que dans ce cas. Les taches d'un rouge brun, répandues sur le cou et la poitrine, sont des plaies sur lesquelles l'épiderme a été détaché et qui, s'étant séchées à l'air, ont pris cette couleur.

O.Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE XI.

Main d'un noyé (d'après Casper).

Main d'un noyé de quatorze ans qui avait séjourné seize heures dans l'eau : on y voit très nettement la couleur gris bleuâtre des doigts et les plis longitudinaux de la peau. On voit encore, dit Casper, la ressemblance qui existe entre la main du cadavre d'un noyé et celle de celui d'un homme mort du choléra. Aussi pense-t-il que les phénomènes observés sur la main des cadavres retirés de l'eau ont peu de valeur pour le diagnostic de la mort par submersion.

Pl. XI.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE XII.

Œsophage et estomac d'un empoisonné par l'acide sulfurique (d'après Casper).

Cet œsophage et cet estomac ont été pris sur le cadavre d'une fille de vingt-trois ans qui s'était empoisonnée avec l'acide sulfurique du commerce et était morte trois jours après, au mois de juillet, par une température de 12 à 15° R. Le dessin fut fait trois jours après la mort, le cadavre étant encore frais : l'acide sulfurique avait retardé l'envahissement de la putréfaction.

O. Doin, éditeur, Paris.

PLANCHE XIII.

Putréfaction de la trachée (d'après Casper).

Cette figure représente la trachée d'un homme de trente ans ayant succombé à une maladie interne. Le dessin a été fait cinq jours après la mort, qui avait eu lieu au mois de juillet. La trachée était déjà d'une couleur d'un rouge brun sale, d'une teinte chocolat qui souvent est encore plus prononcée. En comparant cette figure avec celle qui représente la trachée d'un asphyxié (fig. 5), l'on sera frappé de la différence qui existe au point de vue de la coloration entre ces deux états.